

(8) 熟悉下列概念及术语:

结晶与凝固、非晶态金属;

近程有序、远程有序、结构起伏、能量起伏;

过冷现象、过冷度、理论结晶温度、实际结晶温度;

均匀形核、非均匀形核;

晶胚、晶核、临界晶核、临界形核功;

形核率、生长速率;

光滑界面、粗糙界面;

温度梯度、正温度梯度、负温度梯度;

平面状长大、树枝状长大;

活性质点、变质处理、晶粒度;

细晶区、柱状晶区、(粗)等轴晶区。

3.2 例题精选

例 3.2.1 试述结晶相变的热力学条件、动力学条件、能量及结构条件。

解 分析结晶相变时系统自由能的变化可知,结晶的热力学条件为 $\Delta G < 0$; 由单位体积自由能的变化 $\Delta G_v = -\frac{L_m \Delta T}{T_m}$ 可知,只有 $\Delta T > 0$,才有 $\Delta G_v < 0$ 。即只有过冷,才能使 $\Delta G < 0$ 。

动力学条件为液/固界面前沿液体的温度 $T_l < T_m$ (熔点),即存在动态过冷。

由临界晶核形成功 $A = \frac{1}{3} \sigma S$ 可知,当形成一个临界晶核时,还有 $1/3$ 的表面能必须由液体中的能量起伏来提供。

液体中存在的结构起伏,是结晶时产生晶核的基础。因此,结构起伏是结晶过程必须具备的结构条件。

例 3.2.2 若在液体中形成一个半径为 r 的球形晶核时,证明临界形核功 ΔG^* 与临界晶核体积 V 之间的关系为 $\Delta G^* = \frac{1}{2} V \Delta G_v$ 。

证明 因为临界晶核半径 $r^* = \frac{2\sigma}{\Delta G_v}$

临界形核功 $\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^2}{(\Delta G_v)^2}$

故临界晶核的体积 $V = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{2\Delta G^*}{\Delta G_v}$

所以 $\Delta G^* = \frac{1}{2} V \Delta G_v$

例 3.2.3 (1) 已知液态纯镍在 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ (1 大气压),过冷度为 319°C 时发生均匀形核。设临界晶核半径为 1 nm ,纯镍的熔点为 1726 K ,熔化热 $\Delta H_m = 18075 \text{ J/mol}$,摩尔体积 $V_s = 6.6 \text{ cm}^3/\text{mol}$,计算纯镍的液-固界面能和临界形核功。

(2) 若要在 1726 K 发生均匀形核,需将大气压增加到多少?已知凝固时体积变化 $\Delta V = -0.26 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ($1 \text{ J} = 9.8 \times 10^5 \text{ cm}^3 \cdot \text{Pa}$)。

解 (1) 因为

$$r = \frac{2\sigma}{\Delta G_B}$$

$$\Delta G_B = \frac{L \Delta T}{T_m} = \frac{\Delta H \Delta T}{T_m}$$

所以

$$\sigma = \frac{r \Delta G_B}{2} = \frac{r \Delta H \Delta T}{2 T_m} =$$

$$\frac{1 \times 10^{-7} \times 18\,075 \times 319}{2 \times 1\,726} = 1.670 \times 10^{-4} \text{ J/cm}^2$$

$$A = \Delta G = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_B^2} = \frac{16\pi\sigma^3 T_m^2}{3\Delta H^2 \Delta T^2} =$$

$$\frac{16 \times 3.14 \times (1.670 \times 10^{-4})^3 \times 1\,726^2}{3 \times 18\,075^2 \times 319} = 6.99 \times 10^{-18} \text{ J}$$

(2) 要在 1 726 K 发生均匀形核,就必须有 319℃ 的过冷度,为此必须增加压力 p ,使纯镍的凝固温度从 1 726 K 提高到 2 045 K。由克拉佩龙(clapeyron)方程

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$$

对上式积分

$$\int_{1.013 \times 10^5}^p dp = \int_{1\,726}^{2\,045} \frac{\Delta H}{T \Delta V} dT$$

$$p - 1.013 \times 10^5 = \frac{\Delta H}{\Delta V} \ln \frac{2\,045}{1\,726} = \frac{18\,075}{0.26} \times 9.8 \times 10^5 \ln \frac{2\,045}{1\,726} =$$

$$115\,540 \times 10^5 \text{ Pa}$$

即 $p = 115\,540 \times 10^5 + 1.013 \times 10^5 = 115\,541 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时,才能在 1 726 K 发生均匀形核。

例 3.2.4 设想液体在凝固时形成的临界晶核是边长为 a 的立方体形状,

(1) 已知液-固界面能 $\sigma_{L/S}$ 和固、液相之间单位体积自由能差 ΔG_B ,推导出均匀形核时临界晶核边长 $a_{\text{非均匀}}^*$ 和临界形核功 ΔG^* 。

(2) 如果为非均匀形核,立方体晶胚的一面与杂质表面接触,设液体与杂质的界面能为 $\sigma_{L/M}$,晶胚与杂质的界面能为 $\sigma_{S/M}$,推导出临界晶核边长 $a_{\text{非均匀}}^*$ 和临界形核功 $\Delta G_{\text{非均匀}}^*$ 。

证明 (1) 形成边长为 a 的立方体晶核时,体系自由能的变化为

$$\Delta G_{\text{立方}} = -a^3 \Delta G_B + 6a^2 \sigma_{L/S}$$

令 $\frac{d\Delta G}{da} = 0$,即得晶核的临界边长为

$$a_{\text{非均匀}}^* = \frac{4\sigma_{L/S}}{\Delta G_B}$$

将 $a = a_{\text{非均匀}}^*$ 代入原式,得临界形核功为

$$\Delta G_{\text{立方}}^* = \frac{32\sigma^3}{\Delta G_B^2}$$

(2) 非均匀形核时,晶胚的表面能变化为

$$\sigma_{\text{表}} = 5a^2 \sigma_{L/S} + a^2 \sigma_{S/M} - a^2 \sigma_{M/L}$$

如图 3-1 所示。

$$\sigma_{L/M} = \sigma_{S/M} + \sigma_{L/S} \cos \theta$$

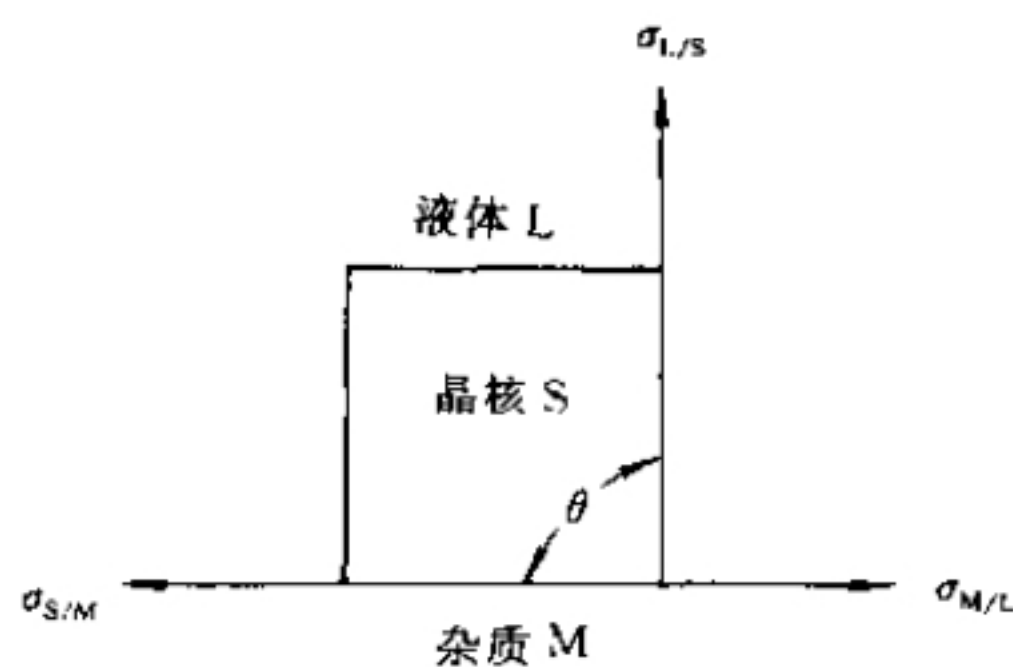


图 3-1 非均匀形核示意图

故

$$\sigma_{\text{表}} = 5a^2\sigma_{\text{L/S}} + a^2\sigma_{\text{S/M}} - a^2(\sigma_{\text{S/M}} + \sigma_{\text{L/S}}\cos\theta) = a^2\sigma_{\text{L/S}}(5 - \cos\theta)$$

则体系总自由能变化为

$$\Delta G_{\text{非均匀}} = -a^3\Delta G_{\text{B}} + a^2\sigma_{\text{L/S}}(5 - \cos\theta)$$

令

$$\frac{\partial \Delta G_{\text{非均匀}}}{\partial a} = 0$$

得

$$-3a^2\Delta G_{\text{B}} + 2a\sigma_{\text{L/S}}(5 - \cos\theta) = 0$$

晶核的临界边长

$$a_{\text{非均匀}}^* = \frac{2}{3} \frac{\sigma_{\text{L/S}}}{\Delta G_{\text{B}}} (5 - \cos\theta)$$

临界形核功

$$A = \Delta G_{\text{非均匀}}^* = \frac{4}{27} \frac{\sigma_{\text{L/S}}^3}{\Delta G_{\text{B}}^2} (5 - \cos\theta)^3$$

例 3.2.5 纯金属的均匀形核率可以用下式表示。

$$\dot{N} = A \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$$

式中 $A \approx 35$, $\exp(-Q/kT) \approx 10^{-2}$, ΔG 为临界形核功。

(1) 假设 ΔT 分别为 20°C 和 200°C , 界面能 $\sigma = 2 \times 10^{-5} \text{ J/cm}^2$, 熔化热 $\Delta H_{\text{m}} = 12600 \text{ J/mol}$, 熔点 $T_{\text{m}} = 1000 \text{ K}$, 摩尔体积 $V_{\text{s}} = 6 \text{ cm}^3/\text{mol}$, 试计算均匀形核率 \dot{N} 。

(2) 若为非均匀形核, 晶核与杂质的接触角 $\theta = 60^\circ$, 则 \dot{N} 如何变化?

(3) 导出 r^* 与 ΔT 的关系式, 计算 $r^* = 1 \text{ nm}$ 时的 $\Delta T/T_{\text{m}}$ 。

$$\begin{aligned} \text{解} \quad \dot{N} &= A \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) = 35 \times 10^{-2} \exp\left(-\frac{16}{3} \frac{\pi \sigma^3}{\Delta G_{\text{B}}^2} \frac{1}{kT}\right) = \\ &0.35 \exp\left(-\frac{16}{3} \frac{\pi \sigma^3 T_{\text{m}}^2}{kT \Delta H^2 \Delta T^2}\right) \end{aligned}$$

(1) $\Delta T = 20^\circ\text{C}$

$$\begin{aligned} \dot{N} &= 0.35 \exp\left[-\frac{16 \times 3.14 \times (2 \times 10^{-5} \times 10^7)^3 \times 1000^3}{3 \times 1.38 \times 10^{-16} \times 980 \times (12600 \times 10^7)^2 \times 20^2}\right] = \\ &0.35 \exp(-156) \approx 0 \end{aligned}$$

$\Delta T = 200^\circ\text{C}$

$$\begin{aligned} \dot{N} &= 0.35 \exp\left[-\frac{16 \times 3.14 \times (2 \times 10^{-5} \times 10^7)^3 \times 1000^3}{3 \times 1.38 \times 10^{-16} \times 800 \times (12600 \times 10^7)^2 \times 200^2}\right] = \\ &0.35 \exp(-1.914) = 5.16 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

(2) $\theta = 60^\circ$

$$\Delta G_{\text{非}}^* = \Delta G^* \left(\frac{2 - 3\cos 60^\circ + \cos^3 60^\circ}{4} \right) = 0.156 \Delta G^*$$

$\Delta T = 20^\circ\text{C}$

$$\dot{N} = 0.35 \exp(-0.156 \times 156) \approx 0$$

$\Delta T = 200^\circ\text{C}$

$$\dot{N} = 0.35 \exp(-0.156 \times 1.914) = 25.96 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

(3) 因为

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta G_{\text{B}}} = \frac{2\sigma T_{\text{m}}}{\Delta H \Delta T}$$

或

$$\frac{\Delta T}{T_{\text{m}}} = \frac{2\sigma}{\Delta H r^*}$$

$r = 1 \text{ nm}$ 时,

$$\frac{\Delta T}{T_m} = \frac{2 \times 2 \times 10^{-5} \times 10^7}{12\,600 \times 10^7 \times 10^{-7}} = 0.0317$$

例 3.2.6 图 3-2 为碳的相图,试根据该图回答下列问题:

(1) 碳在室温及 101.325 kPa 下以什么状态稳定存在?

(2) 在某一较高的压力下,2 000 K 时石墨和金刚石哪一个具有较高密度?已知金刚石在 298 K 时, $\Delta H^\circ = 1.897 \text{ kJ/mol}$; 金刚石 $\bar{C}_p = 6.069 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ 。石墨在 298 K 时, $\Delta H^\circ = 0$; 石墨 $C_p = 8.644 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ 。

(3) 估计在 2 000 K 下把石墨变成金刚石所需要的最低压力。

解 (1) 碳以石墨状态稳定存在。

(2) 由克拉佩龙(clapeyron)方程

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

可知,因为 $\frac{dp}{dT} > 0$ (图 3-2 中的 AO 线),若 $\Delta H > 0$,则必有 $\Delta V > 0$ 。由已知条件可得

$$\begin{aligned} \Delta H &= (\Delta H^\circ_{\text{石墨}} - \Delta H^\circ_{\text{金刚石}}) + \int_{298}^{2000} (\bar{C}_{p,\text{石墨}} - \bar{C}_{p,\text{金刚石}}) dT = \\ &= -1\,897 + \int_{298}^{2000} (8.644 - 6.063) dT = \\ &= -1\,897 + (2.581)(2\,000 - 298) = \\ &= 2\,496 \text{ J/mol} > 0 \end{aligned}$$

即 $V_{\text{石墨}} - V_{\text{金刚石}} > 0$,也即金刚石的密度大于石墨。

(3) 由图 3-2 查得约为 $60 \times 10^8 \text{ Pa}$ 。

例 3.2.7 铜在 20°C 和熔点之间的热容可用下式

表示: $C_p = 22.6 + 6.27 \times 10^{-3}T \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$,铜的熔化热为 13 290 J/mol,平衡凝固温度为 1 356 K,试求在绝热条件下要有多大过冷度,1 mol 铜才能完全凝固而温度不回升到熔点。解释在实际条件下能否达到这样大的过冷度。

$$\text{解 } \Delta H = \int C_p dT$$

$$\begin{aligned} \text{即 } 13\,290 &= \int_T^{1\,356} (22.6 + 6.27 \times 10^{-3}T) dT = \\ &= (22.6 \times 1\,356 - 22.6T) + \frac{1}{2}(6.27 \times 10^{-3} \times 1\,356^2 - \\ &= 6.27 \times 10^{-3}T^2) = \\ &= 30\,645.6 - 22.6T + 5\,764.4 - 3.135 \times 10^{-3}T^2 \end{aligned}$$

$$\text{整理后得 } 3.135 \times 10^{-3}T^2 + 22.6T - 23\,120 = 0$$

$$\text{解方程后得 } T \approx 908 \text{ K}$$

$$\Delta T = 1\,356 - 908 = 448 \text{ K}$$

在一般情况下,纯金属发生均匀形核的最大过冷度约为 $0.2 T_m(\text{K})$,对铜约为 271 K,故在实际条件下不可能达到上述计算所得的过冷度。

例 3.2.8 试推导杰达逊(K. A. Jackson)方程

$$\frac{\Delta G_s}{NkT_m} = \alpha x(1-x) + x \ln x + (1-x) \ln(1-x)$$

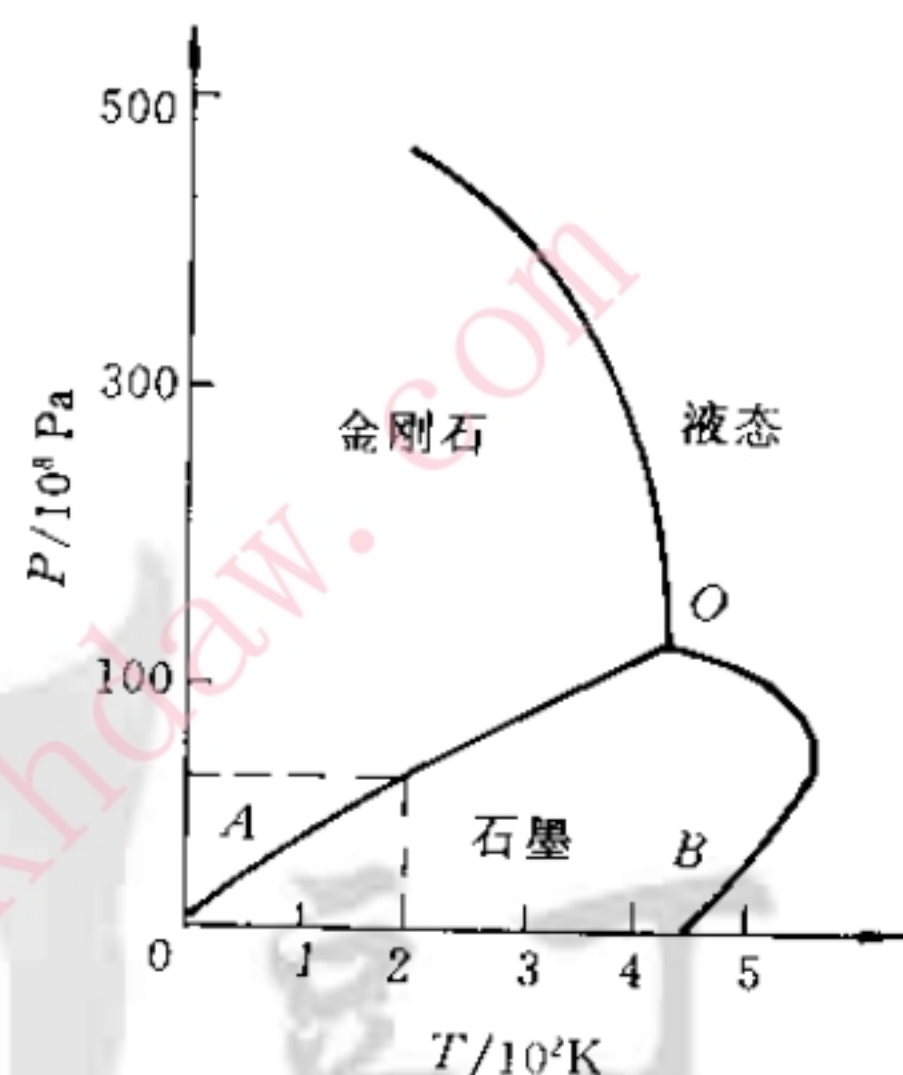


图 3-2 碳的相图

证明 所谓界面的平衡结构,是指在界面能最小的条件下,界面处于最稳定状态。其问题实质是分析当界面粗糙化时,界面自由能的相对变化。为此,作如下假定:

- (1) 液、固相的平衡处于恒温条件下;
- (2) 液、固相在界面附近结构相同;
- (3) 只考虑组态熵,忽略振动熵。

设 N 为液、固界面上总原子位置,固相原子位置为 n ,其占据分数为 $x = \frac{n}{N}$;界面上空位分数为 $1 - x$,空位数为 $N(1 - x)$ 。形成空位引起内能和结构熵的变化,相应引起表面吉布斯自由能的变化为

$$\Delta G_s = \Delta H - T\Delta S = (\Delta u + P\Delta S) - T\Delta S \approx \Delta u - T\Delta S$$

形成 $N(1 - x)$ 个空位所增加的内能由其所断开的固态键数和一对原子的键能的乘积决定。内能的变化

$$\Delta u = N\xi L_m x(1 - x)$$

式中 ξ 与晶体结构有关,称为晶体学因子。

其次,求熵变。由熵变的定义式

$$\Delta S = k \ln w = k \ln \frac{N!}{(Nx)![N - (Nx)]!} = k \ln \frac{N!}{(Nx)![N(1 - x)]!}$$

按 Stirling 近似式展开,当 N 很大时,得

$$\Delta S = -kN[x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)]$$

最后,计算液、固界面上自由能总的变化,即

$$\Delta G_s = \Delta u - T_m \Delta S = N\xi L_m x(1 - x) + kT_m N[x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)]$$

所以
$$\frac{\Delta G_s}{NkT_m} = \frac{\xi L_m}{kT_m} x(1 - x) + x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)$$

令
$$\alpha = \frac{\xi L_m}{kT_m}$$

所以

$$\frac{\Delta G_s}{NkT_m} = \alpha x(1 - x) + x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)$$

例 3.2.9 液态金属凝固时,若过冷液体中形成的晶胚是任意形状的,则体系的自由能变化可以表示为

$$\Delta G = n\Delta G_n + \xi n^{2/3} \sigma$$

式中, n 为晶胚的原子个数; ΔG_n 为液、固相间每个原子的自由能差; ξ 为形状因子(即 $\xi n^{2/3}$ 为晶胚的表面积); σ 为界面能。试证明:

$$\Delta G^* = \frac{4}{27} \frac{\xi^3 \sigma^3}{\Delta G_n^2}$$

证明 设晶胚的原子个数为 n ,体系自由能的变化为

$$\Delta G = n\Delta G_n + \xi n^{2/3} \sigma$$

当晶胚能作为长大的晶核时,必有

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial n} = 0$$

即

$$\Delta G_n + \frac{2}{3} \xi n^{-1/3} \sigma = 0$$

所以

$$n^* = \left(\frac{-2\xi\sigma}{3\Delta G_n} \right)^3$$

把 n^* 代入后得

$$\Delta G^* = \left(\frac{-2\xi\sigma}{3\Delta G_n} \right)^3 \Delta G_n + \xi \sigma \left[\left(\frac{-2\xi\sigma}{3\Delta G_n} \right)^3 \right]^{2/3} = \frac{4}{27} \frac{\xi^3 \sigma^3}{\Delta G_n^2}$$

例 3.2.10 根据凝固理论,试述细化晶粒的基本途径。

解 由凝固理论可知,结晶时单位体积中的晶粒数目 z 取决于形核率 N 和晶体长大速率 V_g 两个因素,即 $z \propto N/V_g$ 。基本途径:

(1) 增加过冷度 ΔT 。 ΔT 增加, N 和 V_g 都随之增加,但是 N 的增长率大于 V_g 的增长率。因而, N/V_g 的值增加,即 z 增多。

(2) 加入形核剂。加入形核剂后,可以促使过冷液体发生非均匀形核。即不但使非均匀形核所需要的基底增多,而且使临界晶核半径减小,这都将使晶核数目增加,从而细化晶粒。

(3) 振动结晶。振动结晶,一方面提供了形核所需要的能量,另一方面可以使正在生长的晶体破断,以提高更多的结晶核心,从而使晶粒细化。

例 3.2.11 决定晶粒大小(晶粒度)号码的方法已(由 ASTM) 标准化, $N = 2^{n-1}$ 。式中, N 为在面积 0.0645 mm^2 (在 $\times 100$ 时) 内所观察到的晶粒数目; n 值即为晶粒大小号码(晶粒度级别)。试决定图 3-3 中, 钼的晶粒大小 (ASTM G. S. #)。

解 因为图 3-3 的放大倍数不是 $\times 100$, 我们不能直接计算 0.0645 mm^2 的试片面积来确定 N , 然而, 可以计算全部面积内晶粒的数目, 并修正放大倍数。

G. S. # 的确定:

在 $(59 \text{ mm}/250)^2$ 之面积内共有大约 17 个晶粒(参考说明)

$$\frac{17}{(59 \text{ mm}/250)^2} = \frac{N}{0.0645 \text{ mm}^2}$$

$$N \approx 20 \approx 2^{n-1}$$

所以

$$n = 5^{\#}$$

说明:某块面积内的晶粒数目应包括 ① 完全位于此面积内的晶粒; ② 位于边缘上的晶粒数的一半(因为这些位于边缘的晶粒应为邻接面积分享); ③ 具有 4 个角落入该计算面积的晶粒数的 $1/4$ 。

例 3.2.12 铸锭组织有何特点?

解 在铸锭组织中, 一般有 3 层晶区。

(1) 最外层为细晶区。其形成是由于模壁的温度较低, 液体的过冷度较大, 因而形核率较高所致。

(2) 中间为柱状晶区。其形成主要是模壁的温度升高, 晶核的成长率大于晶核的形成率, 且沿垂直于模壁方向的散热较为有利。在细晶区中取向有利的晶粒优先生长为柱状晶。

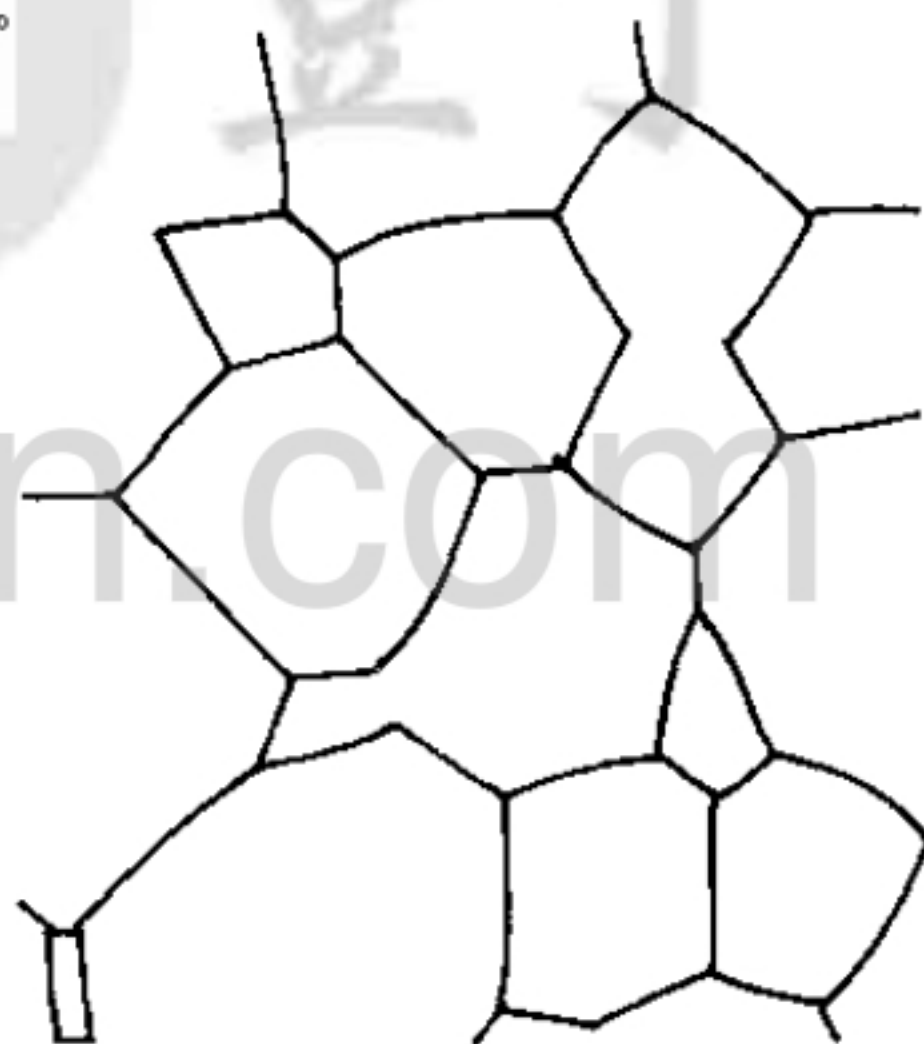


图 3-3 钼的晶粒 $\times 250$

(3) 中心为等轴晶区。其形成是由于模壁温度进一步升高,液体过冷度进一步降低,剩余液体的散热方向性已不明显,处于均匀冷却状态;同时,未熔杂质、破断枝晶等易集中于剩余液体中,这些都促使了等轴晶的形成。

应该指出,铸锭的组织并不是都具有3层晶区。由于凝固条件的不同,也会形成在铸锭中只有某一种晶区,或只有某两种晶区。

例 3.2.13 已知锡的平衡熔点为 232°C , 其相对原子质量为 118.7, 凝固潜热为 $-7\,205\text{ J/mol}$, 在 232°C 时固相及液相的比容分别为 $0.141\,6$ 及 $0.145\,49\text{ cm}^3/\text{g}$, 当压力为 $1\,000$ 大气压时, 熔点的变化为多少?

解 由克莱佩龙(Clapeyron)方程可知, 当凝固温度的变化与 $\Delta V, \Delta H$ 相比较小时, T_M 可看做常量, 这时方程可近似地写成

$$\Delta T = (T_M \Delta V \Delta P) / \Delta H$$

设压力为 $1\,000$ 大气压时, Sn 的熔点增量为 ΔT , 则

$$\Delta T = \{(232 + 273) \times [(0.145\,49 - 0.141\,6) \times 10^{-6} \times 118.7] \times (1\,000 \times 1.013 \times 10^5)\} / 7\,205 = 3.28^{\circ}\text{C} (\text{或 K})$$

说明: 金属在通常条件下凝固时, 压力的变化对熔点的影响不大。

例 3.2.14 试证明金属凝固时, 结晶潜热 L_m 即为体系热焓的变化 (ΔH)。

证明 由热力学第一定律得

$$\Delta u = Q - W$$

对凝聚系统可写为

$$\Delta u = Q_p - p\Delta V$$

即

$$Q_p = \Delta u + p\Delta V = (u_s - u_l) + p(V_s - V_l) = (u_s + pV_s) - (u_l + pV_l) = H_s - H_l = \Delta H$$

式中的 Q_p 为恒压过程中体系所放出的热量 L_m , 故

$$L_m = \Delta H$$

例 3.2.15 纯金属凝固后的晶粒个数与凝固时的形核率 \dot{N} 和长大速率 G 有关。若 N_v 为单位体积内的晶粒个数, K_1 为常数, 试证明

$$N_v = K_1 \sqrt[4]{\frac{\dot{N}^3}{G^3}}$$

证明 设以 $\varphi_v = 0.95$ 为已凝固的体积分数, t_0 为凝固完成的时间, 则由在一定温度下转变动力学方程 (即 Johnson-Mehl 方程) 有

$$0.95 = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} \dot{N} G^3 t_0^4\right)$$

所以

$$\ln 0.05 = -3 = -\frac{\pi}{3} \dot{N} G^3 t_0^4$$

$$t_0 = \left(\frac{2.86}{\dot{N} G^3}\right)^{1/4}$$

因为

$$N_v = \int_0^{t_0} (1 - \varphi_v) \dot{N} dt$$

作近似计算得

$$N_v \approx \left(1 - \frac{1}{2}\right) \dot{N} \int_0^{t_0} dt = \frac{1}{2} \dot{N} t_0 = K_1 \left(\frac{\dot{N}}{G}\right)^{3/4}$$

$$K_1 = \left(\frac{9}{16\pi}\right)^{1/4}$$

例 3.2.16 液态金属凝固时都需要过冷,那么固态金属熔化是否会出现过热?为什么?

解 固态金属熔化时不一定出现过热。如熔化时,液相若与汽相接触,当有少量液体金属在固相表面形成时,就会很快复盖在整个表面(因为液体金属总是润湿同一种固体金属),由图 3-4 表面张力平衡可知

$$r_{LV} \cos \theta + r_{SL} = r_{SV}$$

而实验指出,

$$(r_{LV} + r_{SL}) < r_{SV}$$

说明在熔化时,自由能的变化 $\Delta G(\text{表面}) < 0$,即不存在表面能障碍,也就不必过热。实际金属多属于这种情况。如果固体金属熔化时液相不与汽相接触,则有可能使固体金属过热,然而,这在实际上是难以做到的。

例 3.2.17 由图 3-5 所示的数据,估计

(1) 非晶形的聚乙烯,在 20℃ 的线膨胀系数为多少?

(2) 结晶的聚乙烯在 20℃ 时的线膨胀系数为多少?

解 图 3-5 中曲线的斜率可提供体积膨胀系数,

$$\alpha_v = \frac{\Delta V/V}{\Delta T}$$

因为 $1 + \frac{\Delta V}{V} = \left(1 + \frac{\Delta L}{L}\right)^3$

$$\frac{\Delta V}{V} \approx 3 \left(1 + \frac{\Delta L}{L}\right)$$

所以线膨胀系数 $\alpha_L \approx \alpha_v/3$

若以 1 g 聚乙烯为基准:

(1) 在 -100℃, 1 g 聚乙烯的体积为 1.04 cm³; 在 100℃ 时, 1 g 聚乙烯的体积为 1.16 cm³。

$$\frac{\Delta V/V_0}{\Delta T} = \frac{(0.12/1.1)}{200 \text{ K}} \approx 540 \times 10^{-6}/\text{K}$$

$$\alpha_L = 180 \times 10^{-6}/\text{K}$$

(2) 在 -100℃, 结晶聚乙烯的体积为 0.97 cm³/g; 在 100℃ 时, 其体积为 1.005 cm³/g。

$$\frac{\Delta V/V_0}{\Delta T} = \frac{0.035/1.0}{200 \text{ K}} = 175 \times 10^{-6}/\text{K}$$

$$\alpha_L = 60 \times 10^{-6}/\text{K}$$

说明: 低于 T_g 时, 因为有热振动介入, 故非晶形的及结晶的聚乙烯其膨胀系数大致是相同的。高于 T_g 时, 由于分子的运动, “自由空间”会随着温度的增高而被加入非晶形的聚乙烯中。

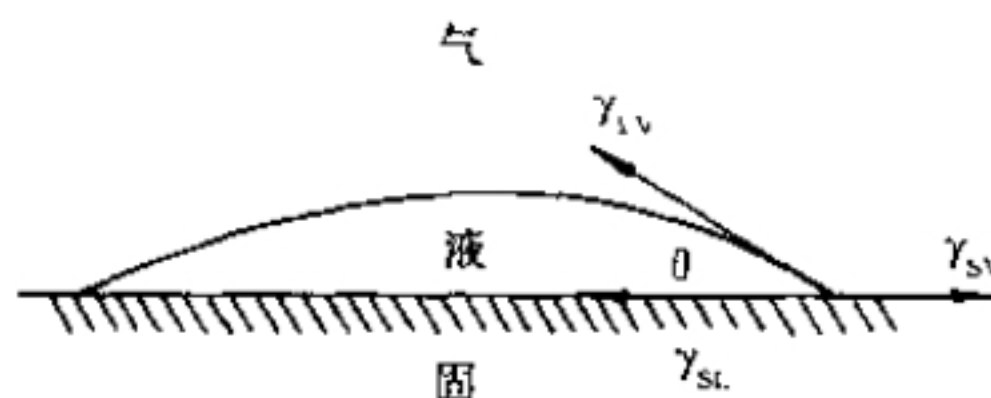


图 3-4 熔化时表面能之间的关系

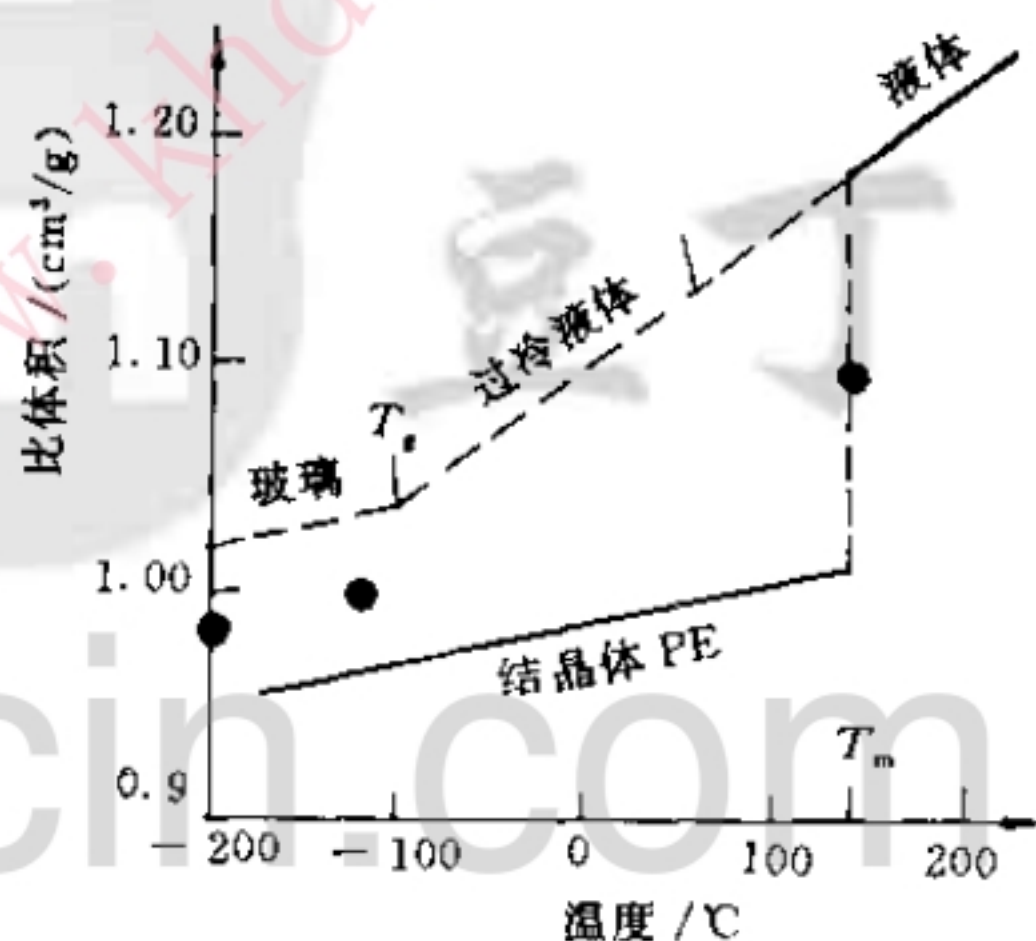


图 3-5 聚乙烯的比体积随着温度的变化

例 3.2.18 已知完全结晶的聚乙烯(PE)其密度为 1.01 g/cm^3 , 低密度聚乙烯(LDPE)为 0.92 g/cm^3 , 而高密度聚乙烯(HDPE)为 0.96 g/cm^3 。试计算在 LDPE 及 HDPE 中“自由空间”的大小。

解 完全结晶的 PE 每克的体积为 $\frac{1 \text{ cm}^3}{1.01}$

LDPE 每克的体积为 $\frac{1 \text{ cm}^3}{0.92}$

HDPE 每克具有的体积为 $\frac{1 \text{ cm}^3}{0.96}$

LDPE 的自由空间为 $\frac{1 \text{ cm}^3}{0.92 \text{ g}} - \frac{1 \text{ cm}^3}{1.01 \text{ g}} = 0.097 \text{ cm}^3/\text{g}$

HDPE 的自由空间为 $\frac{1 \text{ cm}^3}{0.96 \text{ g}} - \frac{1 \text{ cm}^3}{1.01 \text{ g}} = 0.052 \text{ cm}^3/\text{g}$

例 3.2.19 欲获得金属玻璃,为什么一般是选用液相线很陡、从而有较低共晶温度的二元系?

解 金属玻璃是通过超快速冷却的方法,抑制液-固结晶过程,获得性能异常的非晶态结构。

玻璃是过冷的液体。这种液体的粘度大,原子迁移性小,因而难于结晶,如高分子材料(硅酸盐、塑料等)在一般的冷却条件下,便可获得玻璃态。金属则不然。由于液态金属的粘度低,冷到液相线以下便迅速结晶,因而需要很大的冷却速度(估计 $> 10^{10} \text{ }^\circ\text{C/s}$)才能获得玻璃态。为了在较低的冷速下获得金属玻璃,就应增加液态的稳定性,使其能在较宽的温度范围存在。实验证明,当液相线很陡从而有较低共晶温度时,就能增加液态的稳定性,故选用这样的二元系(如 Fe-B, Fe-C, Fe-P, Fe-Si 等)。为了改善性能,可以加入一些其它元素(如 Ni, Mo, Cr, Co 等)。这类金属玻璃可以在 $10^5 \sim 10^6 \text{ }^\circ\text{C/s}$ 的冷速下获得。

3.3 习 题

3.3.1 比较说明过冷度、临界过冷度、动态过冷度等概念的区别。

3.3.2 分析纯金属生长形态与温度梯度的关系?

3.3.3 什么叫临界晶核?它的物理意义及与过冷度的定量关系如何?

3.3.4 简述纯金属晶体长大的机制。

3.3.5 试分析单晶体形成的基本条件。

3.3.6 指出下列概念的错误之处,并更正。

(1) 所谓过冷度,是指结晶时,在冷却曲线上出现平台的温度与熔点之差;而动态过冷度是指结晶过程中,实际液相的温度与熔点之差。

(2) 金属结晶时,原子从液相无序排列到固相有序排列,使体系熵值减小,因此是一个自发过程。

(3) 在任何温度下,液态金属中出现的最大结构起伏都是晶胚。

(4) 在任何温度下,液相中出现的最大结构起伏都是晶核。

(5) 所谓临界晶核,就是体系自由能的减少完全补偿表面自由能的增加时的晶胚大小。

(6) 在液态金属中,凡是涌现出小于临界晶核半径的晶胚都不能成核,但是只要有足够的

能量起伏提供形核功,还是可以成核的。

(7) 测定某纯金属铸件结晶时的最大过冷度,其实测值与用公式 $\Delta T = 0.2T_m$ 计算值基本一致。

(8) 某些铸件结晶时,由于冷速较快,均匀形核率 N_1 提高,非均匀形核率 N_2 也提高,故总的形核率为 $N = N_1 + N_2$ 。

(9) 若在过冷液体中,外加 10 000 颗形核剂,则结晶后就可以形成 10 000 颗晶粒。

(10) 从非均匀形核功的计算公式 $A_{\#} = A_{\text{均}} \left(\frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \right)$ 中可以看出,当润湿角 $\theta = 0^\circ$ 时,非均匀形核的形核功最大。

(11) 为了生产一批厚薄悬殊的砂型铸件,且要求均匀的晶粒度,则只要在工艺上采取加形核剂就可以满足。

(12) 非均匀形核总是比均匀形核容易,因为前者是以外加质点为结晶核心,不像后者那样形成界面,而引起自由能的增加。

(13) 在研究某金属细化晶粒工艺时,主要寻找那些熔点低、且与该金属晶格常数相近的形核剂,其形核的催化效能最高。

(14) 纯金属生长时,无论液/固界面呈粗糙型或光滑型,其液相原子都是一个一个地沿着固相面的垂直方向连接上去。

(15) 无论温度分布如何,常用纯金属生长都是呈树枝状界面。

(16) 氯化铵饱和水溶液与纯金属结晶终了时的组织形态一样,前者呈树枝晶,后者也呈树枝晶。

(17) 人们是无法观察到极纯金属的树枝状生长过程,所以关于树枝状的生长形态仅仅是一种推理。

(18) 液态纯金属中加入形核剂,其生长形态总是呈树枝状。

(19) 纯金属结晶时若呈垂直方式生长,其界面时而光滑,时而粗糙,交替生长。

(20) 从宏观上观察,若液/固界面是平直的称为光滑界面结构,若是呈金属锯齿形的称为粗糙界面结构。

(21) 纯金属结晶以树枝状形态生长,或以平面状形态生长,与该金属的熔化熵无关。

(22) 实际金属结晶时,形核率随着过冷度的增加而增加,超过某一极大值后,出现相反的变化。

(23) 金属结晶时,晶体长大所需要的动态过冷度有时还比形核所需要的临界过冷度大。

我们不应该虚度一生,应该能够说:“我已经做了我该做的事”。

——居里夫人——

二元相图

· 内容提要
· 基本要求

4.1 重点与难点

4.1.1 内容提要

相图就是用来表示系统中相的状态与温度及成分之间关系的综合图形,其中最简单、最基本的相图是二元相图。对材料工作者来说,相图是一种不可缺少的重要工具。

本章的重点,是较详细地介绍了匀晶、共晶、包晶三种基本相图和它们的平衡及不平衡结晶过程,结晶后的组织形态,相与组织的相对量计算,以及组织对性能的影响规律等。最后,通过对铁碳合金相图的讨论,进一步掌握二元相图的分析方法。

在介绍基本相图的同时,还介绍了其它类型的二元相图,包括包析、共析、形成化合物的相图及具有有序-无序转变的相图等;讨论了相图与合金性能之间的关系,包括使用性能和工艺性能。

本章的难点,一是固溶体合金凝固时的溶质分布,它把偏析的概念和合金凝固时界面前沿液相中溶质的混合程度从定性的分析走向半定量和定量分析的方向;二是相图的热力学,试图通过相平衡时的自由能-成分曲线,来计算相图。

4.1.2 基本要求

- (1) 弄清相、组织、组织组成物等基本概念;
- (2) 熟悉匀晶、共晶、共析、包晶等相图,并能应用它们分析相应合金的结晶过程;
- (3) 能认识一般的二元相图,利用相图能分析任一合金平衡态的组织及推断不平衡态可能的组织变化;
- (4) 能利用相图与性能的关系,预测材料性能;
- (5) 理解成分过冷的形成及影响成分过冷的因素;成分过冷对组织形态的影响?
- (6) 熟悉铁碳合金平衡结晶过程及室温下所得到的组织;
- (7) 说明含碳量的改变怎样影响铁碳合金的组织 and 性能;
- (8) 熟悉下列概念及术语:
合金、组元、二元合金;
相律、杠杆定律、相图;
热分析法、平衡相;

匀晶转变、共晶转变、包晶转变、共析转变、包析转变、有序-无序转变、熔晶转变、偏晶转变、合晶转变；

平衡凝固、不平衡凝固、正常凝固；

平衡分配系数、有效分配系数；

枝晶偏析、比重偏析、晶界偏析、胞状偏析；

共晶体、稳定化合物、不稳定化合物；

共晶合金、亚共晶合金、过共晶合金、伪共晶、不平衡共晶、离异共晶；

铁素体、奥氏体、莱氏体、珠光体、渗碳体。

4.2 例题精选

例 4.2.1 图 4-1 为一匀晶相图，试根据相图确定：

(1) $w_B = 0.40$ 的合金开始凝固出来的固相成分为多少？

(2) 若开始凝固出来的固体成分为 $w_B = 0.60$ ， $T/^\circ\text{C}$ 合金的成分为多少？

(3) 成分为 $w_B = 0.70$ 的合金最后凝固时的液体成分为多少？

(4) 若合金成分为 $w_B = 0.50$ ，凝固到某温度时液相成分 $w_B = 0.40$ ，固相成分为 $w_B = 0.80$ ，此时液相和固相的相对量各为多少？

解 (1) 在合金成分线与液相线相交点作水平线，此水平线与固相线的交点处合金的成分即为刚开始凝固出来的固体成分 $w_B = 0.85$ 。

(2) 作 $w_B = 0.60$ 处的垂直线与 α 固相线交点的水平线，此水平线与 L 液相线的交点处的成分即为合金成分 $w_B \approx 0.15$ 。

(3) 原理同上，液体成分 $w_B \approx 0.20$ 。

(4) 利用杠杆定律，液相的相对量为

$$m_L = \frac{80 - 50}{80 - 40} \times 100\% = 75\%$$

固相的相对量为

$$m_\alpha = 1 - 75\% = 25\%$$

例 4.2.2 证明当固溶体合金溶液正常凝固时，液体中溶质完全混合的情况下，固体中溶质浓度随凝固过程的变化而分布的方程为

$$c_s = c_0 k_0 \left(1 - \frac{Z}{L} \right)^{k_0 - 1}$$

证明 先作如下假设：

(1) 有一长度为 L ，截面积为 A 的水平合金圆棒，自左向右的方向作顺序凝固；

(2) $k_0 < 1$ ，且为常数；

(3) 固相中无扩散，且在凝固过程中液、固界面保持局部平衡；

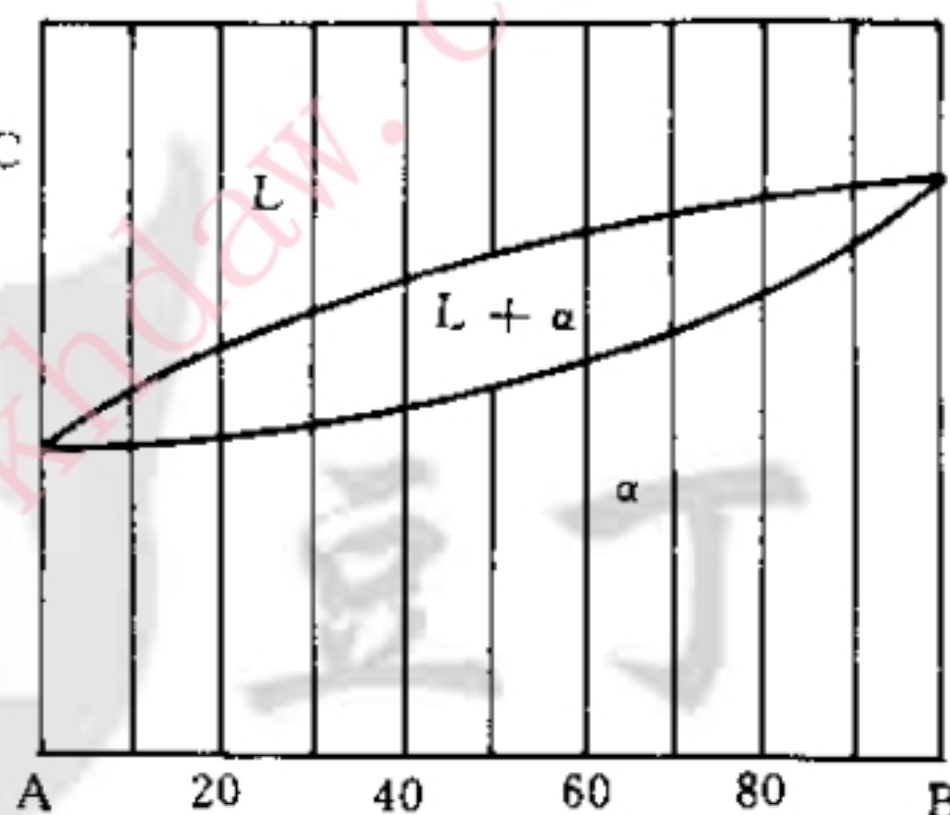


图 4-1 二元匀晶相图

(4) 液、固相密度相等。

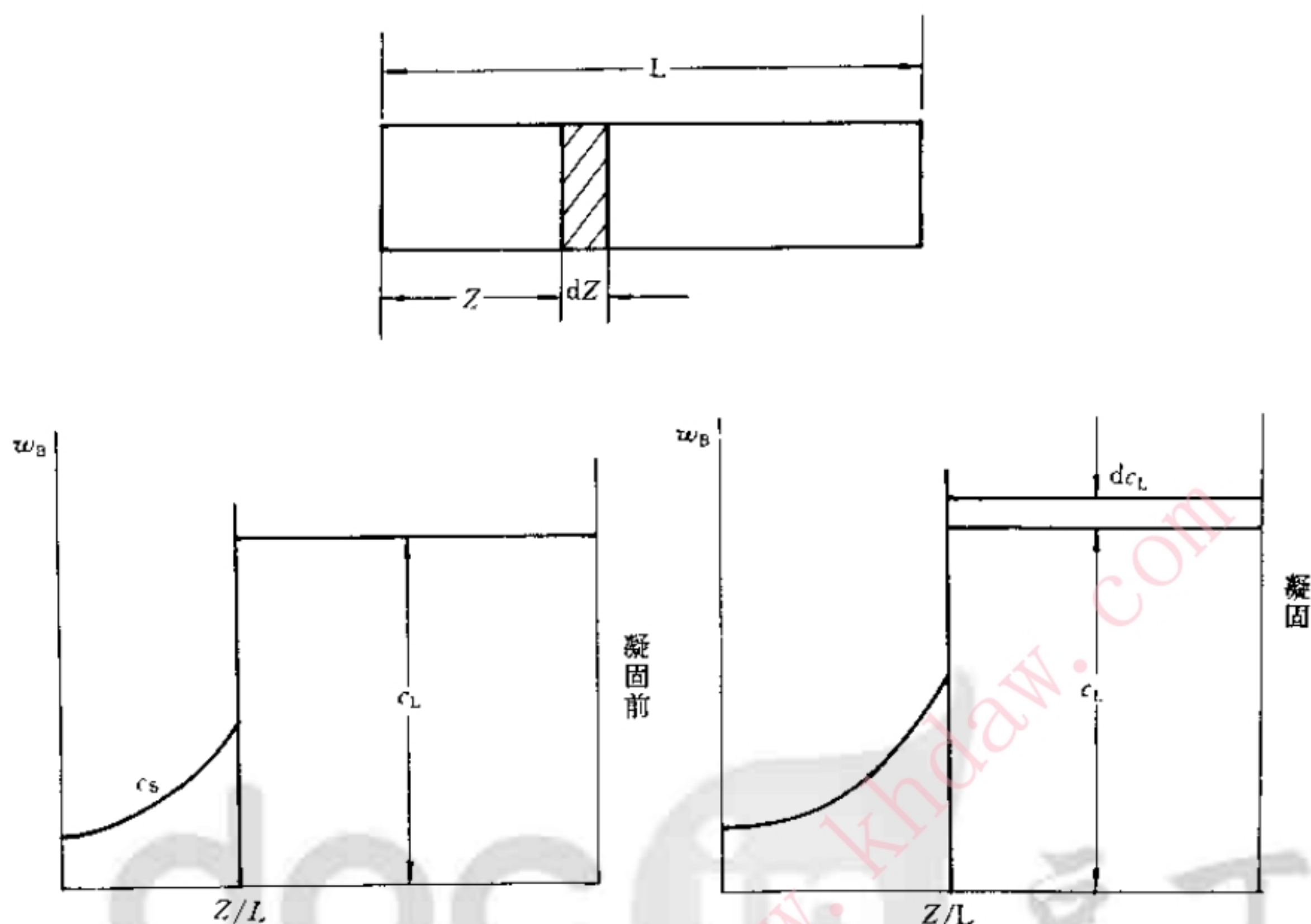


图 4-2 缓慢顺序凝固过程

在图 4-2 中, Z 为已凝固长度, 故 Z/L 为已凝固的体积分数, 以 c 表示溶质的体积浓度, 那么, 在凝固前后的一个体积元 AdZ 在凝固前后质量的变化:

凝固前的溶质量 $m_{\text{前}} = c_L AdZ$;

凝固后的溶质量 $m_{\text{后}} = c_S AdZ$ 。

凝固后, 体积元内的溶质发生了重新分布。由于 $k_0 < 1$, 体积元内的溶质量将减少, 它们将被推到液相中, 经充分混合, 使液相浓度增高了 dc_L , 故凝固后被推到液相中的溶质量

$$m' = dc_L A(L - Z - dZ)$$

因为

$$m_{\text{前}} = m_{\text{后}} + m'$$

所以

$$c_L AdZ = c_S AdZ + dc_L A(L - Z - dZ)$$

即

$$c_L dZ = k_0 c_L dZ + (L - Z)dc_L - dc_L dZ$$

忽略二阶微分($dc_L dZ$) 得

$$(1 - k_0)c_L dZ = (L - Z)dc_L$$

所以

$$\frac{(1 - k_0)dZ}{L - Z} = \frac{dc_L}{c_L}$$

积分

$$\int_0^Z \frac{(1 - k_0)dZ}{L - Z} = \int_{c_0}^{c_1} \frac{dc_L}{c_L}$$

由 $dZ = -d(L - Z)$ 得

$$-\int_0^Z \frac{(1 - k_0)d(L - Z)}{L - Z} = \int_{c_0}^{c_L} \frac{dc_L}{c_L}$$

所以

$$(k_0 - 1)[\ln(L - Z)]_0^Z = [\ln c_L]_{c_0}^{c_L}$$

$$(k_0 - 1)\ln \frac{(L - Z)}{L} = \ln \frac{c_L}{c_0}$$

即

$$\left[\ln \left(\frac{L - Z}{L} \right) \right]^{k_0 - 1} = \ln \frac{c_L}{c_0}$$

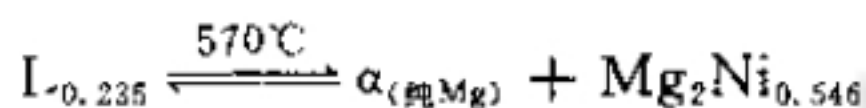
$$\left(\frac{L - Z}{L} \right)^{k_0 - 1} = \frac{c_L}{c_0}$$

$$c_L = c_0 \left(1 - \frac{Z}{L} \right)^{k_0 - 1} = \frac{c_S}{k_0}$$

所以

$$c_S = c_0 k_0 \left(1 - \frac{Z}{L} \right)^{k_0 - 1}$$

例 4.2.3 Mg-Ni 系的一个共晶反应为



设 $w_{\text{Ni}} = C_1$ 为亚共晶合金, $w_{\text{Ni}} = C_2$ 为过共晶合金, 这两种合金中的先共晶相的质量分数相等, 但 C_1 合金中的 α 总量为 C_2 合金中 α 总量的 2.5 倍, 试计算 C_1 和 C_2 的成分。

解 根据已知条件, 由杠杆定律得先共晶相的质量分数为

$$m_{\alpha_{\text{先}}} = \frac{0.235 - w_{\text{B}}^{C_1}}{0.235}$$

$$m_{\beta_{\text{先}}}(\text{Mg}_2\text{Ni}) = \frac{w_{\text{B}}^{C_2} - 0.235}{0.546 - 0.235}$$

由题意知, $n_{\alpha_{\text{先}}} = m_{\beta_{\text{先}}}$, 由上述两式得

$$w_{\text{B}}^{C_2} = 0.546 - 1.323w_{\text{B}}^{C_1} \quad (1)$$

令 C_1 中 α 总量为 α_{B}^1 , 则

$$\alpha_{\text{B}}^1 = \frac{0.546 - w_{\text{B}}^{C_1}}{0.546}$$

令 C_2 中 α 总量为 α_{B}^2 , 则

$$\alpha_{\text{B}}^2 = \frac{0.546 - w_{\text{B}}^{C_2}}{0.546}$$

由题意

$$\alpha_{\text{B}}^1 = 2.5 \alpha_{\text{B}}^2$$

即

$$\frac{0.546 - w_{\text{B}}^{C_1}}{0.546} = \frac{0.546 - w_{\text{B}}^{C_2}}{0.546} \times 2.5 \quad (2)$$

将式(1)代入式(2), 可求得

C_1 合金成分为 0.873 Mg - 0.127 Ni;

C_2 合金成分为 0.66 Mg - 0.378 Ni。

例 4.2.4 $w_{\text{Cu}} = 0.0565$ 的 Al-Cu 合金圆棒, 置于水平钢模中加热熔化, 然后采用一端顺序结晶方式冷却。试求合金圆棒内组织组成物的分布, 各组成物所占圆棒的百分数及沿圆棒长度上 Cu 浓度的分布曲线(假设液相内完全混合, 固相内无扩散, 界面平直移动, 液相线与固相线呈直线)。

解 题意表明, 合金是在缓慢条件下结晶, 故溶质分配符合方程

$$c_S = k_0 c_0 \left(1 - \frac{Z}{L} \right)^{k_0 - 1}$$

式中,由 Al-Cu 相图可求得

$$k_0 = \frac{c_s}{c_L} = \frac{0.0565}{0.332} = 0.17, \quad c_0 = 0.0565$$

故沿圆棒长度方向上溶质的质量分数如下:

$$\begin{aligned} \text{若 } Z=0, \quad c_1 &= c_0 k_0 = 0.0096 \\ Z=0.5, \quad c_2 &= 0.0565 \times 0.17 \times (1-0.5)^{0.17-1} = 0.0171 \\ Z=0.6, \quad c_3 &= 0.0565 \times 0.17 \times (1-0.6)^{0.17-1} = 0.0205 \\ Z=0.8, \quad c_4 &= 0.0565 \times 0.17 \times (1-0.8)^{0.17-1} = 0.0365 \\ &\vdots \end{aligned}$$

用以上数据作图,可得沿圆棒长度方向上溶质的分布曲线如图 4-3(a) 所示。

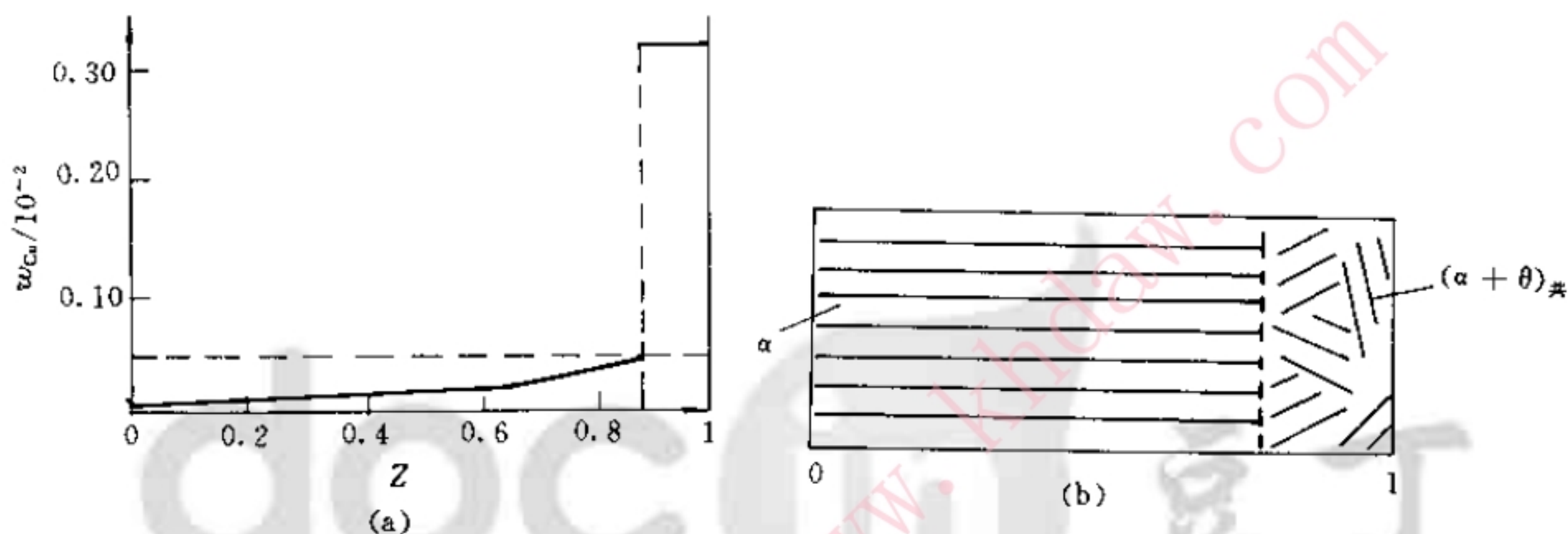


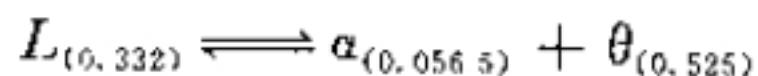
图 4-3 (a) 合金圆棒中溶质浓度分布; (b) 显微组织示意图

由相图可知,当结晶出来的 α 浓度为 $w_{Cu} = 0.0565$ 时,液相的浓度将达到 $w_{Cu} = 0.332$ 。若固/液界面上 α 为 $w_{Cu} = 0.0565$ 时,则固/液界面离合金圆棒左端的距离 Z

$$\begin{aligned} \text{由 } 0.0565 &= 0.17 \times 0.0565 \times (1-Z)^{0.17-1} \\ \text{可得 } (1-Z)^{-0.83} &= \frac{0.0565}{0.17 \times 0.0565} = 5.882 \end{aligned}$$

$$\text{所以 } Z = 0.882 = 88.2\%$$

当液相浓度为 $w_{Cu} = 0.332$ 时,剩余液相将发生共晶反应



生成共晶体 $(\alpha + \theta)_{共}$ 。共晶体组织在合金圆棒中所占的分数为

$$(\alpha + \theta)_{共} = 1 - Z = 11.8\%$$

冷至室温时,合金圆棒内的组织示意图如图 4-3(b) 所示。

例 4.2.5 假设某一成分(X_0)的固溶体合金作顺序正常凝固, $k_0 < 1$, 用 g 表示固相已凝固分数 Z/L 。

(1) 试证明固相平均成分 \bar{X}_s (质量分数) 的数学表达式为

$$\bar{X}_s = \frac{X_0}{g} [1 - (1-g)^{k_0}]$$

(2) 证明液相的凝固温度 T_L 与合金已凝固分数间的关系:

$$T_L = T_A - mX_0(1-g)^{k_0-1}$$

(3) 假设 $k_0 = 0.5$, 液相线的斜率 $m = 20/3$, 组元 A 的熔点 $T_A = 900^\circ\text{C}$, X_0 的成分 $w_B = 0.10$ 。当凝固温度为 750°C 时, 求固相的平均成分 \bar{X}_S 。

证明 假设固相与液相的密度相等, 则正常凝固方程可表示为

$$X_S = X_0 k_0 (1 - g)^{k_0 - 1}$$

根据已知条件, 溶质的量 $M = g X_S$

(1) 在 $k_0 < 1$ 时, X_S 与 g 间的函数关系如图 4-4 所示, 即

$$dM = \bar{X}_S dg = k_0 X_0 (1 - g)^{k_0 - 1} dg$$

$$M = k_0 X_0 \int_0^g (1 - g)^{k_0 - 1} dg = -k_0 X_0 \left[\frac{(1 - g)^{k_0}}{k_0} - \frac{1}{k_0} \right] = X_0 [1 - (1 - g)^{k_0}] = g \bar{X}_S$$

所以

$$\bar{X}_S = \frac{X_0}{g} [1 - (1 - g)^{k_0}]$$

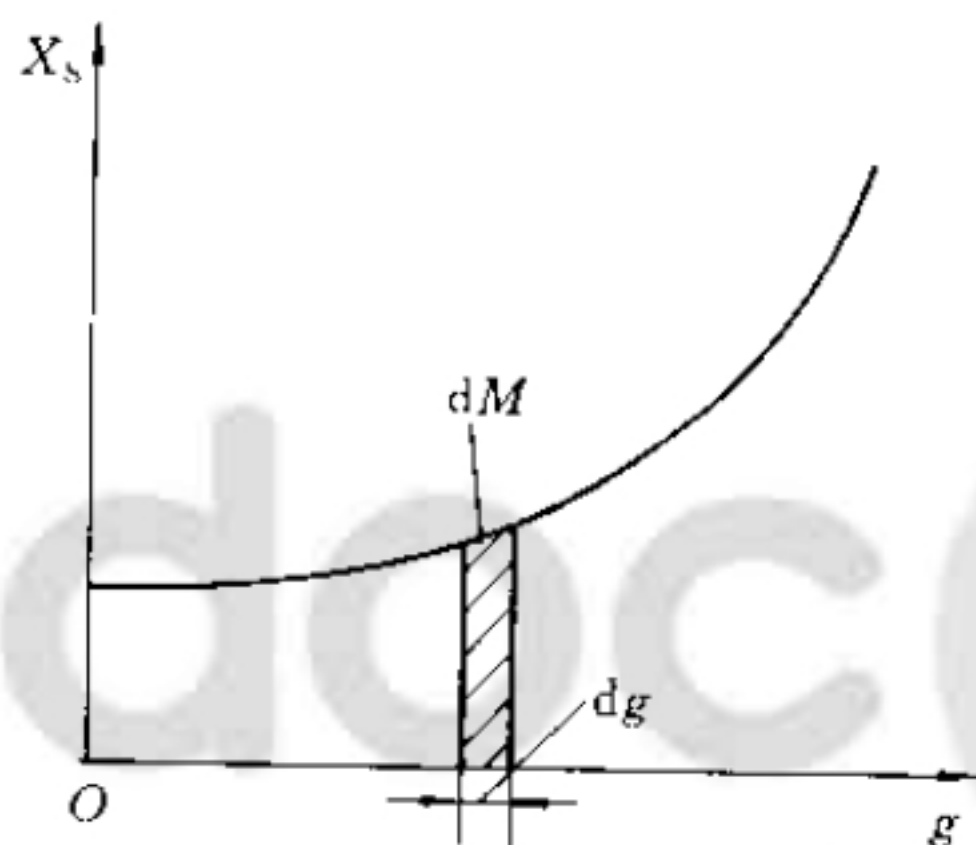


图 4-4 固相成分随凝固分数的变化

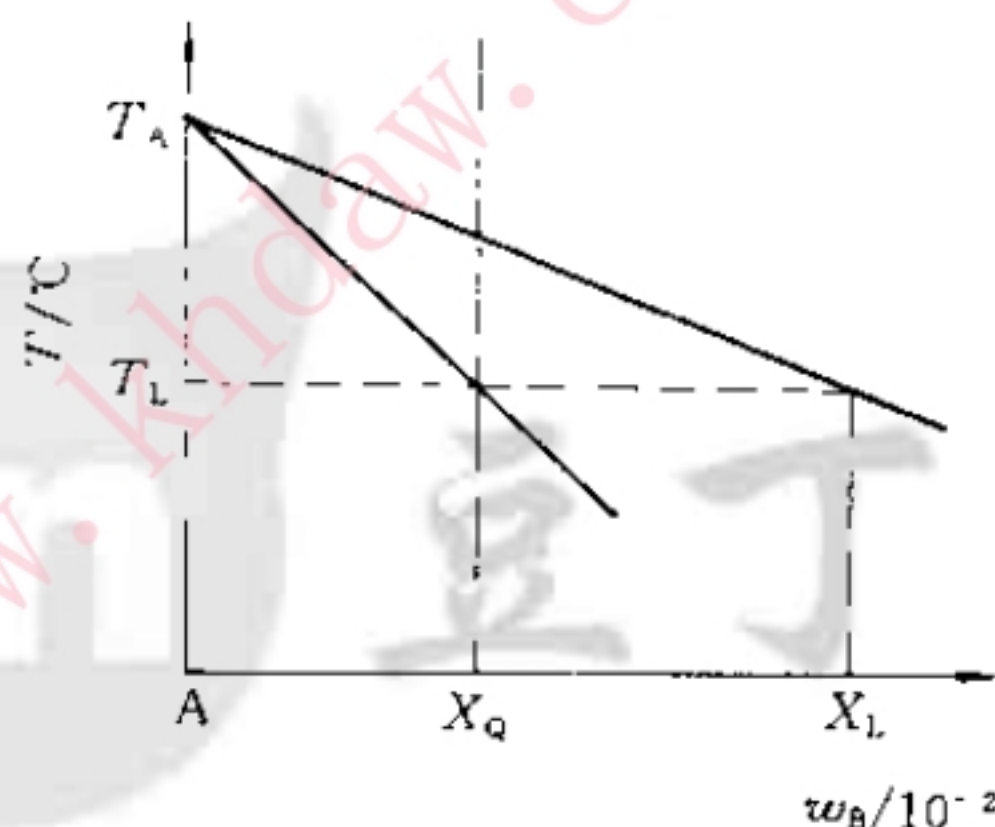


图 4-5 A-B 合金部分相图

(2) A, B 组元形成的相图富 A 端示意图如 4-5 所示, 若以 m 表示液相线斜率, 则有

$$m = \frac{T_A - T_L}{X_L}$$

所以

$$T_L = T_A - m X_L$$

即

$$X_L = \frac{X_S}{k_0} = \frac{k_0 X_0 (1 - g)^{k_0 - 1}}{k_0} = X_0 (1 - g)^{k_0 - 1}$$

所以

$$T_L = T_A - m X_0 (1 - g)^{k_0 - 1}$$

(3) 已知 $k_0 = 0.5$, $m = 20/3$, $T_A = 900^\circ\text{C}$

当凝固温度为 750°C 时,

$$X_L = \frac{(T_A - T_L)}{m} = \frac{(900 - 750)}{20/3} = 22.5$$

$$X_S = k_0 X_L = k_0 X_0 (1 - g)^{k_0 - 1}$$

即

$$0.5 \times 22.5 = 0.5 \times 0.1 \times (1 - g)^{0.5 - 1}$$

解得

$$g = 0.8$$

所以

$$\bar{X}_S = \frac{X_0}{g} [1 - (1 - g)^{k_0}] = \frac{0.10}{0.8} \times [1 - (1 - 0.8)^{0.5}] = 0.069$$

例 4.2.6 已知 A(熔点 600℃) 与 B(熔点 500℃) 在液态无限互溶, 固态时 A 在 B 中的最大固溶度(质量分数) 为 $w_A = 0.30$, 室温时为 $w_A = 0.10$; 但 B 在固态和室温时均不溶于 A。在 300℃ 时, 含 $w_B = 0.40$ 的液态合金发生共晶反应。试绘出 A-B 合金相图; 并分析 $w_A = 0.20$, $w_A = 0.45$, $w_A = 0.80$ 的合金在室温下组织组成物和相组成物的相对量。

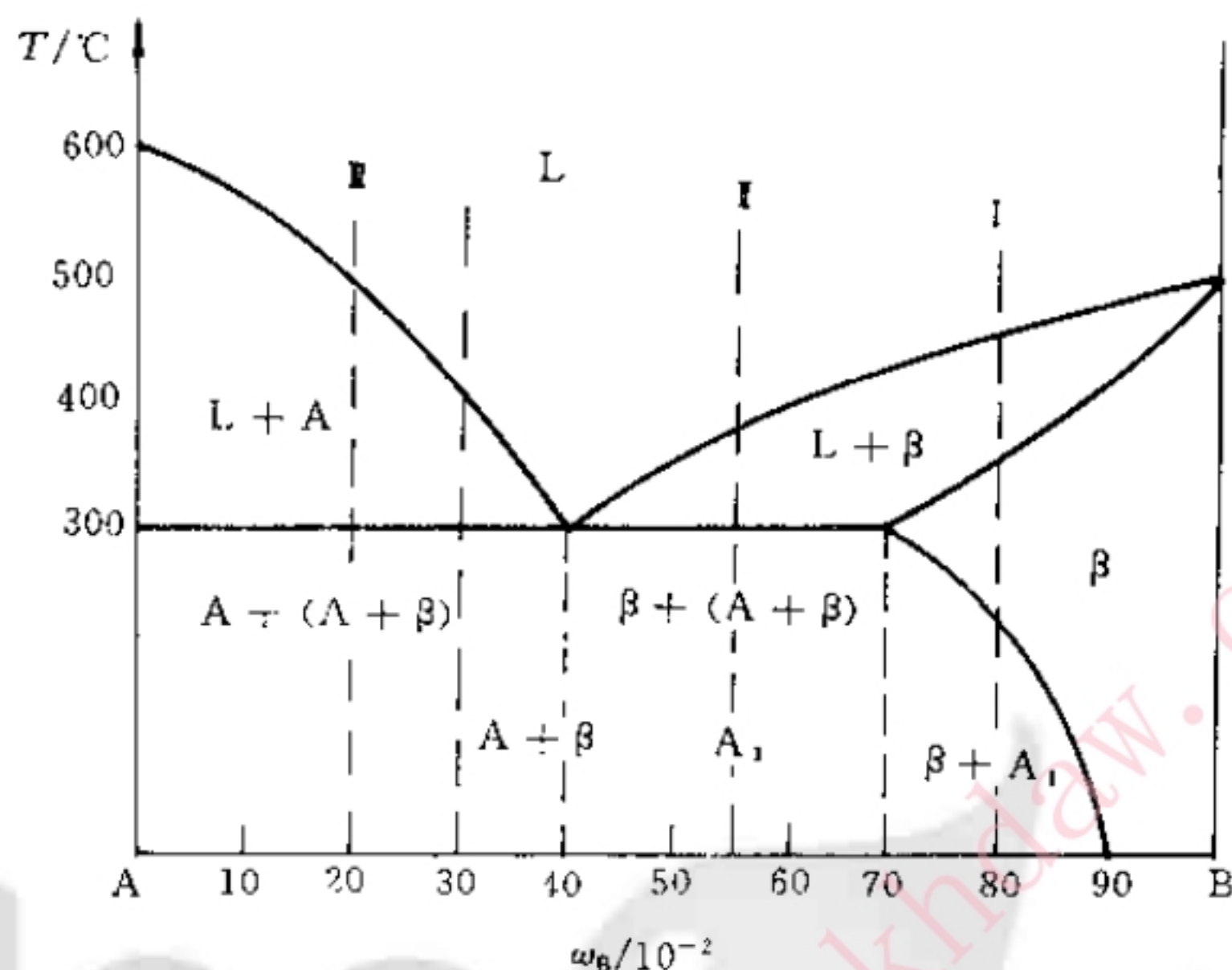


图 4-6 A-B 二元相图

解 按已知条件, A-B 合金相图如图 4-6 所示(各相区均用组织组成物标注)。

I 合金(A-0.80B);

室温下, 由 β 与 A 两相组成, 其相对量为

$$m_{\beta} = \frac{0.8 - 0}{0.9 - 0} \times 100\% = 89\%$$

$$m_A = 1 - \beta = 11\%$$

室温下的组织为 $\beta + A_1$, 其组织组成物的相对量与相组成物相同, 即

$$m_{\beta} = 89\%, \quad m_{A_1} = 11\%$$

II 合金(A-0.55B);

室温下由 A 与 β 两相组成, 其相对量为

$$m_A = \frac{0.9 - 0.5}{0.9} \times 100\% = 44\%$$

$$m_{\beta} = 1 - 44\% = 56\%$$

室温下的组织为 $\beta_{初} + (A + \beta)_{共晶} + A_1$ 。

在共晶反应刚完成时,

$$m_{\beta_{初}} = \frac{0.55 - 0.40}{0.70 - 0.40} \times 100\% = 50\%$$

$$m_{(A+\beta)_{共晶}} = 1 - \beta'_{初} = 50\%$$

冷至室温时, 将由 $\beta'_{初}$ 与共晶 β 中析出 A_1 , 但由于共晶 β 中析出的 A_1 与共晶 A 连接在一

起,不可分辨,故略去不计。

由 $\beta_{初}$ 中析出 A_1 的相对量为

$$m_{A_1} = \frac{0.90 - 0.70}{0.90} \times 50\% = 11\%$$

所以,室温下 $\beta_{初}$ 的相对量为

$$m_{\beta_{初}} = m_{\beta_{初}} - m_{A_1} = 50\% - 11\% = 39\%$$

该合金室温下组织组成物的相对量为

$$m_{\beta_{初}} = 39\%$$

$$m_{(A+\beta)_{共}} = 50\%$$

$$m_{A_1} = 11\%$$

Ⅱ 合金(A-0.20B):

室温下相组成为 A 与 β ,其相对量为

$$m_A = \frac{0.90 - 0.20}{0.90} \times 100\% = 78\%$$

$$m_{\beta} = 1 - A\% = 22\%$$

室温时的组织为 $A_{初} + (A + \beta)_{共晶}$,组织组成物的相对量为

$$m_{A_{初}} = \frac{0.40 - 0.20}{0.40} \times 100\% = 50\%$$

$$m_{(A+\beta)_{共}} = 1 - A_{初} = 50\%$$

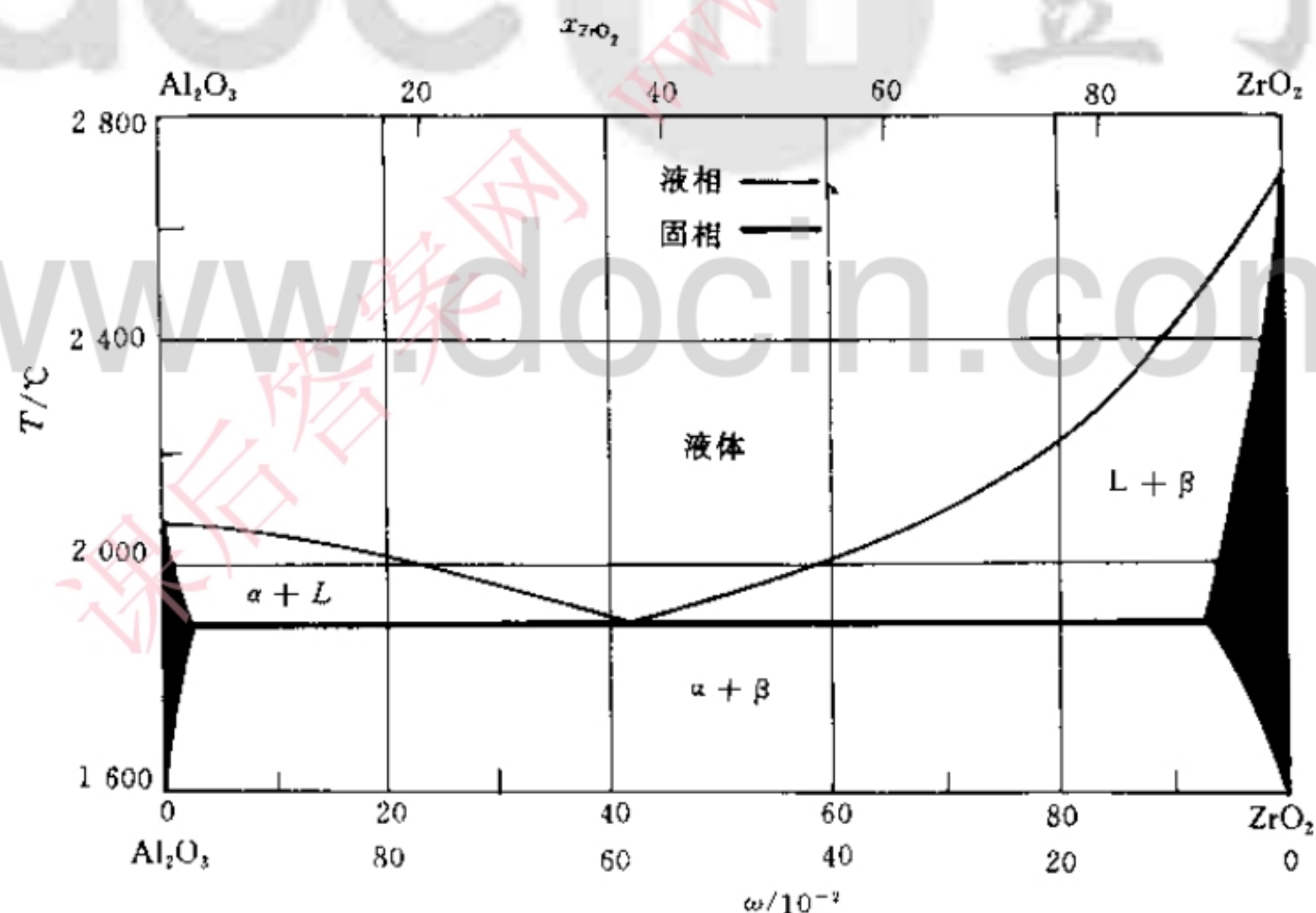


图 4-7 $Al_2O_3 - ZrO_2$ 相图

例 4.2.7 参考图 4-7,试求:

(1) $2000^{\circ}C$ 时 Al_2O_3 在液体中的质量分数及固体 β 中的固溶度为多少? $0.20 Al_2O_3 - 0.80 ZrO_2$ 陶瓷在 $1800^{\circ}C$ 时所含相的化学成分为何?

(2) 具有何种成分的 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ 陶瓷, 在 1800°C 时含有 $\frac{3}{4}\alpha$ 及 $\frac{1}{4}\beta$ 。

解 (1) 由图 4-7 可直接得出, Al_2O_3 的固溶度在液体中为 $w_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.78$, 在固体 β 中为 $w_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.06$;

1800°C 时, β 相为 $0.035 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 0.965 \text{ ZrO}_2$;

α 相为 $0.98 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 0.02 \text{ ZrO}_2$ 。

(2) 利用杠杆定律可求得这种陶瓷的成分为 $0.75 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 0.25 \text{ ZrO}_2$ 。

例 4.2.8 图 4-8 为 $\text{Al}-\text{Si}$ 共晶相图, 图 4-9 为 3 个 $\text{Al}-\text{Si}$ 合金显微组织示意图。试分析图 4-9 中的组织系什么成分(亚共晶、过共晶、共晶)? 指出细化此合金铸态组织的可能途径。

解 图 4-9 中(a)为共晶组织;(b)为过共晶组织;(c)为亚共晶组织。这是因为过共晶合金的初晶为 Si , 由于 Al 在 Si 中的固溶度(摩尔分数)极小, 初始凝固的晶体几乎为纯 Si , 因而不显示树枝晶偏析; Si 的 $\Delta S/R$ 较大, 无论在正温度梯度或负温度梯度条件下都使晶体在宏观上具有平面状, 即有较规则的外观(图 4-9(c)中的黑块状组织)。

亚共晶合金的初始晶体为 α 固溶体, 溶解了一定量的 Si , 凝固时固相有浓度变化。当冷速快、扩散不完全时, α 固溶体呈树枝状晶体, 在显微磨面上常呈椭圆型或不规则形状, 如图 4-9(c)中的大块白色组织。

可采用加入变质剂(钠剂)或增加冷却速率来细化此合金的铸态组织。

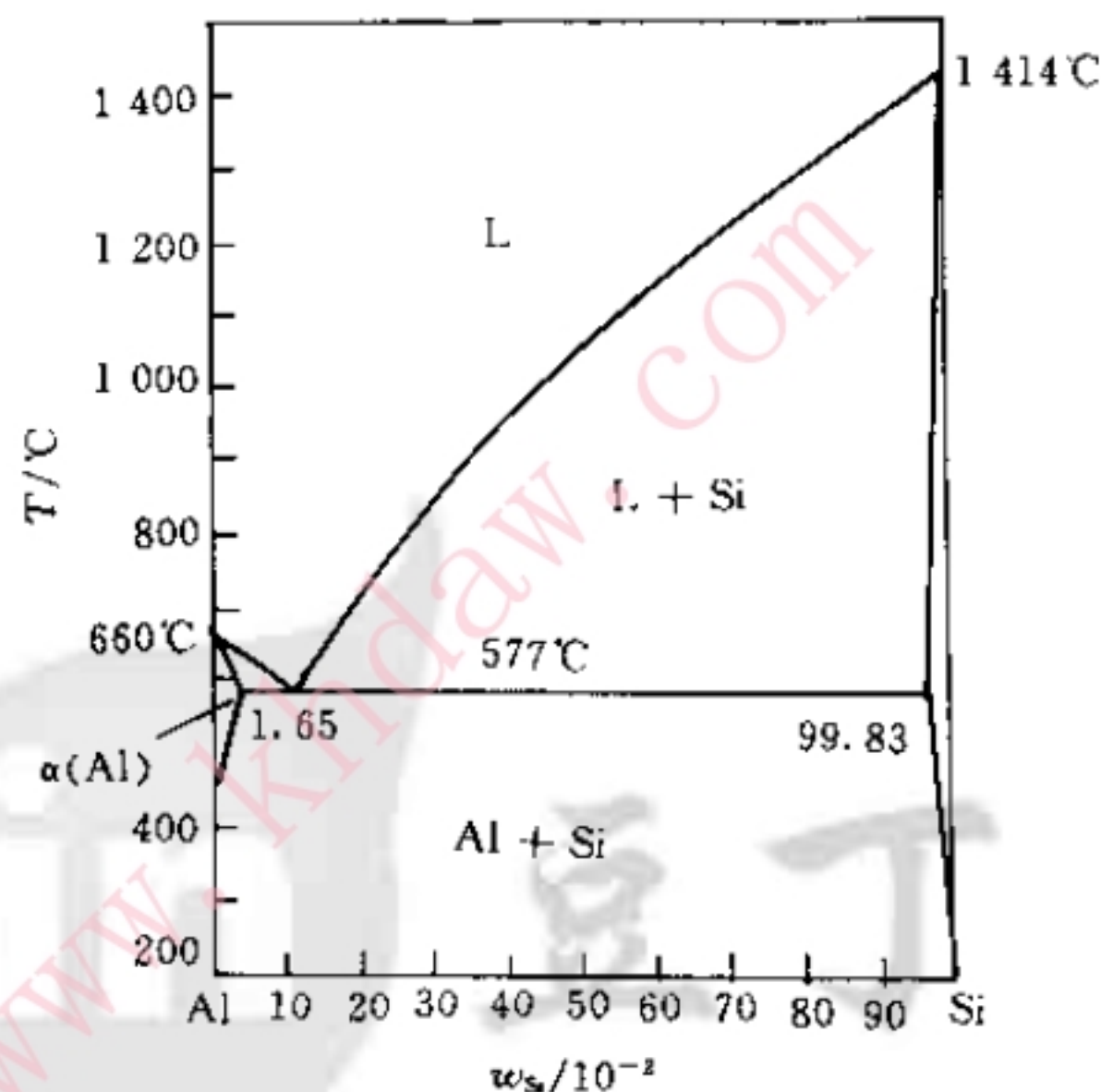


图 4-8 $\text{Al}-\text{Si}$ 共晶相图

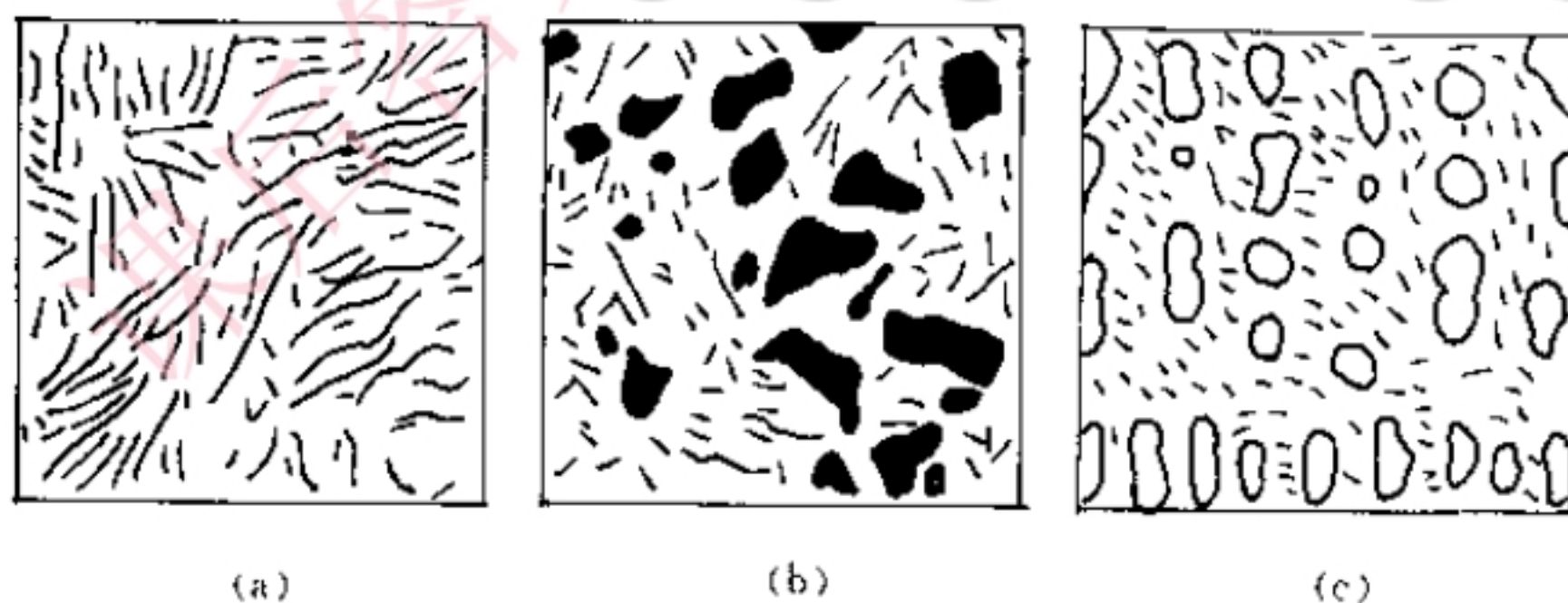


图 4-9 $\text{Al}-\text{Si}$ 合金显微组织示意图

例 4.2.9 根据下列条件画出一个二元系相图, A 和 B 的熔点分别是 1000°C 和 700°C , 含 $w_B = 0.25$ 的合金正好在 500°C 完全凝固, 它的平衡组织由 73.3% 的先共晶 α 和 26.7% 的 $(\alpha + \beta)_{\text{共晶}}$ 组成。而 $w_B = 0.50$ 的合金在 500°C 时的组织由 40% 的先共晶 α 和 60% 的 $(\alpha + \beta)_{\text{共晶}}$ 组成, 并且此合金的 α 总量为 50%。

解 设共晶线上两 endpoint 成分分别为 $w_B = x$, $w_B = y$, 共晶点的成分为 $w_B = z$, 则根据已知条件, 有

$$73.3\% = \frac{z - 0.25}{z - x} \times 100\%$$

$$26.7\% = \frac{0.25 - x}{z - x} \times 100\%$$

$$40\% = \frac{z - 0.50}{z - x} \times 100\%$$

$$50\% = \frac{y - 0.50}{y - x} \times 100\%$$

由上式分别解得 $x = 0.05B$, $y = 0.95B$, $z = 0.80B$ 。画出的相图如图 4-10 所示。

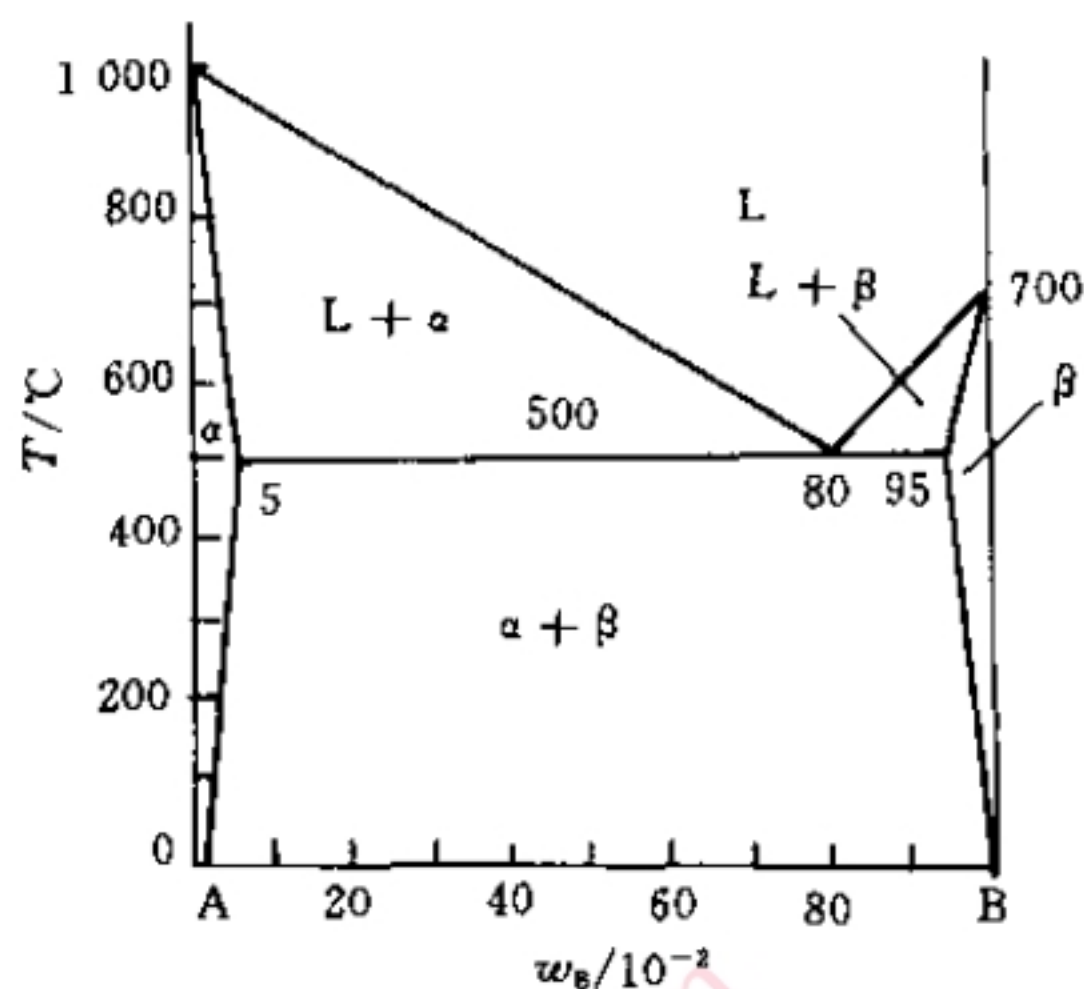


图 4-10 A-B 二元相图

例 4.2.10 已知 Al-Cu 相图中, $K \approx 0.16$, $m = 3.2$ 。若铸件的凝固速率 $R = 3 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$, 温度梯度 $G = 30^\circ\text{C/cm}$, 扩散系数 $D = 3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, 则能保持平面状界面生长的合金中 w_{Cu} 的极值?

解 显微组织中出现轻微胞状, 可视为发生成分过冷的临界条件, 即

$$\frac{G}{R} = \frac{m w_{Cu}^L (1 - K)}{D K}$$

得

$$w_{Cu}^L = \frac{GD}{Rm} \frac{K}{1 - K} = \frac{30 \times 3 \times 10^{-5} \times 0.16}{3 \times 10^{-4} \times 3.2 \times (1 - 0.16)} = 0.1744$$

例 4.2.11 证明固溶体合金凝固时, 因成分过冷面产生的最大过冷度

$$\Delta T_{\max} = \frac{m w_{Cu}^L (1 - K)}{K} - \frac{GD}{R} \left[1 + \ln \frac{m w_{Cu}^L (1 - K) R}{GK} \right]$$

最大过冷度离液/固界面的距离

$$x = \frac{D}{R} \ln \left[\frac{m w_{Cu}^L (1 - K) R}{GDK} \right]$$

式中 m —— 液相线斜率;

w_{Cu}^L —— 合金成分;

K —— 平衡分配系数;

G —— 温度梯度;

D —— 扩散系数;

R —— 凝固速率。

说明 液体中溶质分布曲线可表示为

$$C_L = w_{Cu}^L \left[1 + \frac{1 - K}{K} \exp \left(- \frac{R}{D} x \right) \right]$$

证明 设纯溶剂组元 A 的熔点为 T_A , 液相线与固相线近似为直线, 则离界面距离 x 处液相线温度 T_L 为

$$T_L = T_A - m C_L = T_A - m w_{Cu}^L \left[1 + \frac{1 - K}{K} \exp \left(- \frac{R}{D} x \right) \right] \quad (1)$$

但在 x 处液相的实际温度 T 如图 4-11 所示, 应为

$$T = T_A - m \frac{w_{c0}}{K} + Gx \quad (2)$$

因溶质分布而产生的成分过冷为

$$\Delta T = T_L - T = -mw_{c0} \left[1 + \frac{1-K}{K} \exp\left(-\frac{R}{D}x\right) \right] + m \frac{w_{c0}}{K} - Gx$$

(3)

图 4-11 界面前沿液体中的过冷

令 $\frac{\partial \Delta T}{\partial x} = 0$, 即

$$(-mw_{c0}) \frac{1-K}{K} \left(-\frac{R}{D}\right) \exp\left(-\frac{R}{D}x\right) - G = 0$$

得

$$x = \frac{D}{R} \ln \left[\frac{mw_{c0}(1-K)R}{GDK} \right] \quad (4)$$

把式(4)代入式(3)得

$$\Delta T_{\max} = \frac{mw_{c0}(1-K)}{K} - \frac{GD}{R} \left[1 + \ln \frac{mw_{c0}(1-K)R}{GDK} \right]$$

例 4.2.12 根据图 4-12 所示二元共晶相图

(1) 分析合金 I, II 的结晶过程, 并画出冷却曲线;

(2) 说明室温下合金 I, II 的相和组织是什么? 并计算出相和组织组成物的相对量;

(3) 如果希望得到共晶组织加上 5% 的 β_0 的合金, 求该合金的成分。

(4) 合金 I, II 在快冷不平衡状态下结晶, 组织有何不同?

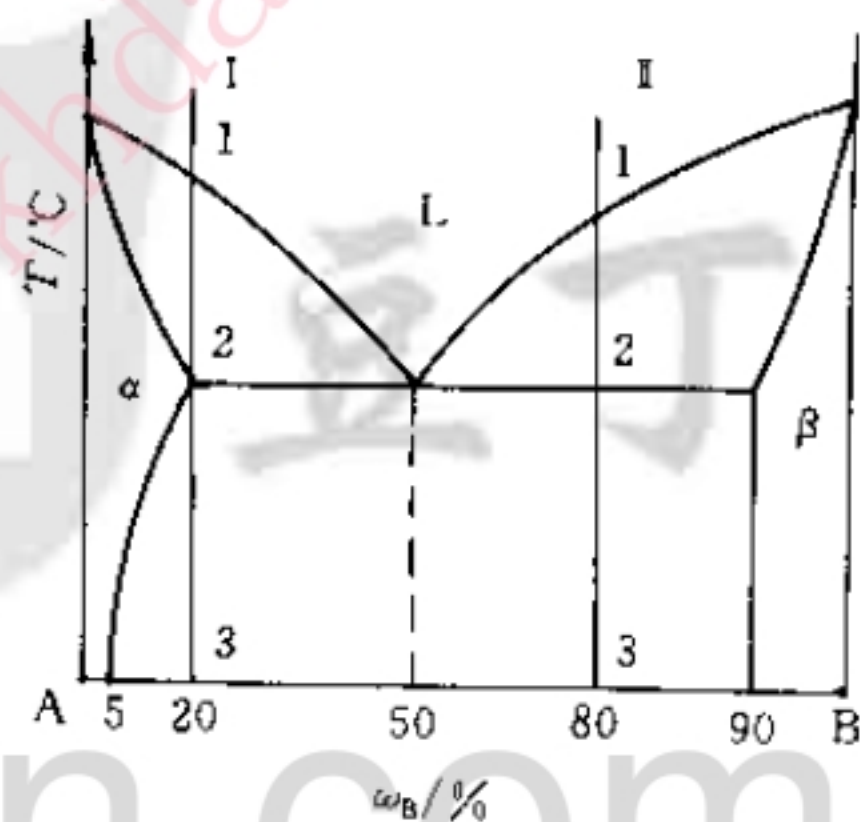


图 4-12 二元共晶相图

解 (1), (2): I 合金的冷却曲线如图 4-13 所示, 其结晶过程:

1 以上, 合金处于液相;

1 ~ 2 时, $L \rightarrow \alpha$, L 和 α 的成分分别沿液相线和固相线变化, 到达 2 时, 全部凝固完毕。

2 时, 为单相 α ;

2 ~ 3 时, $\alpha \rightarrow \beta$ 。

室温下, I 合金由两个相组成, 即 α 和 β 相, 其相对量为

$$m_{\alpha} = \frac{0.90 - 0.20}{0.90 - 0.05} \times 100\% = 82\%$$

$$m_{\beta} = 1 - m_{\alpha} = 12\%$$

I 合金的组织为 $\alpha + \beta$, 其相对量与相组成物相同。

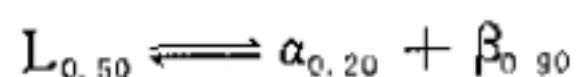
II 合金的冷却曲线如图 4-14 所示, 其结晶过程:

1 以上, 处于均匀的液相 L ;

1 ~ 2 时, 进行匀晶转变 $L \rightarrow \beta_0$;

2 时, 两相平衡共存, $L_{0.50} \rightleftharpoons \beta_{0.90}$;

2 ~ 2' 时, 剩余液相发生共晶反应:



2~3 时,发生脱溶转变, $\alpha \rightarrow \beta_1$ 。

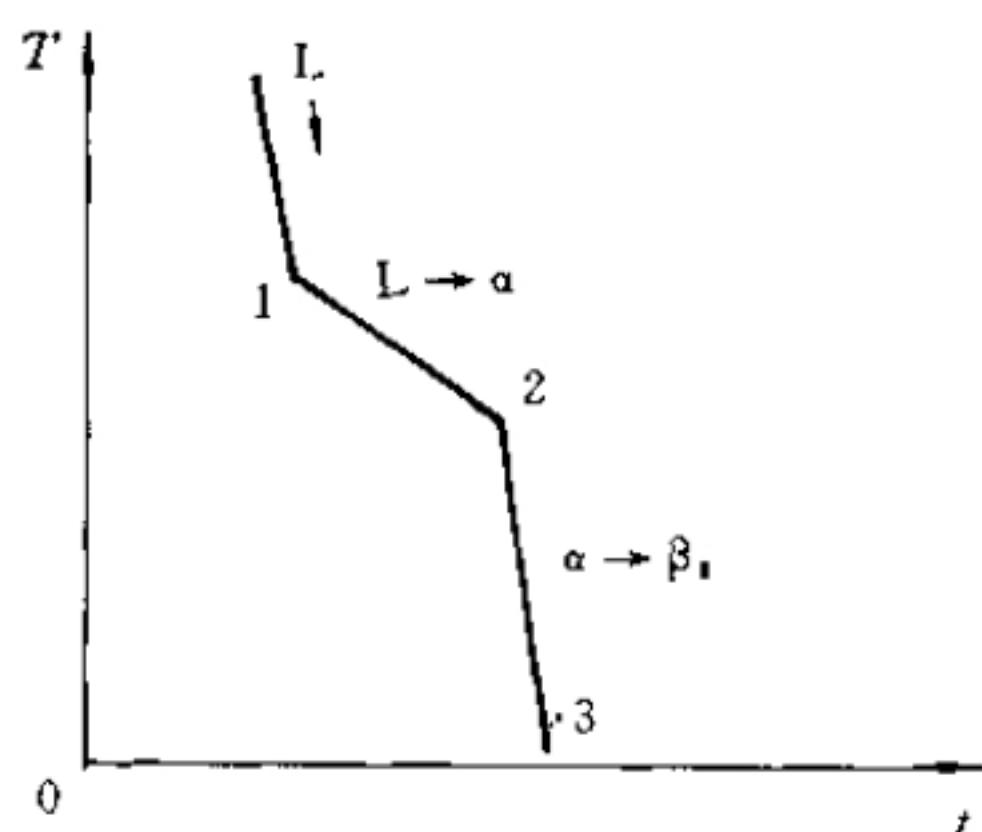


图 4-13 I 合金的冷却曲线

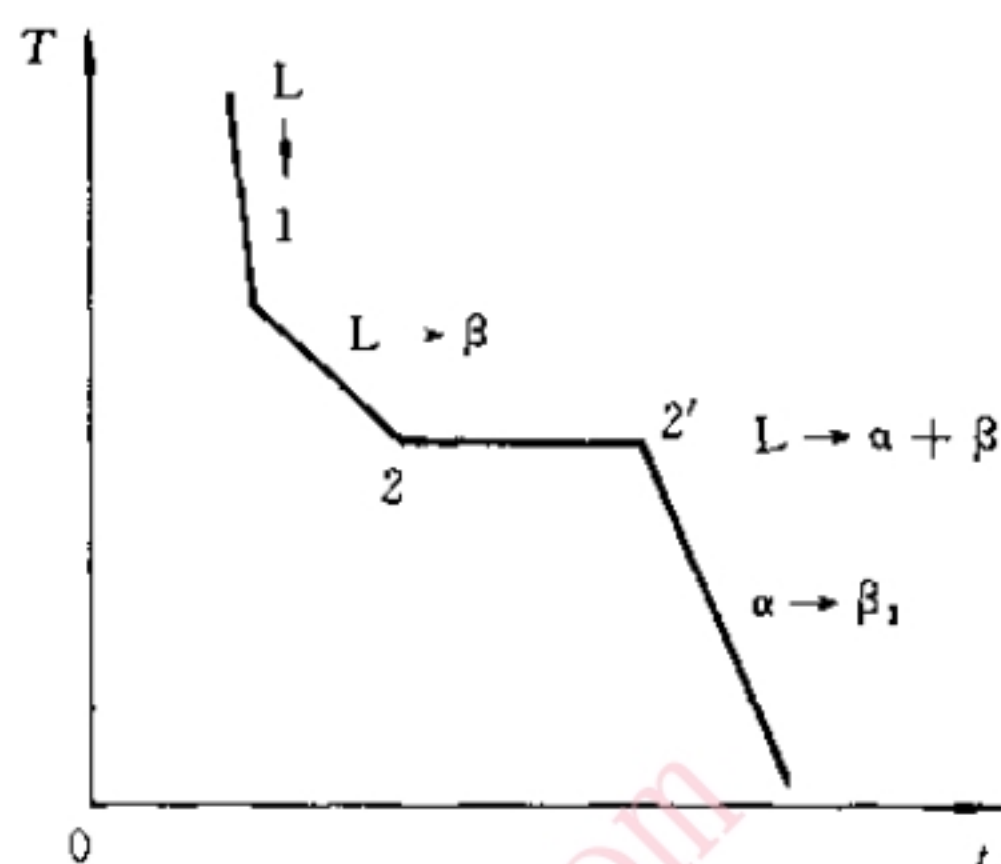


图 4-14 II 合金的冷却曲线

室温下, II 合金由两个相组成,即 α 与 β 相,其相对量为

$$m_{\alpha} = \frac{0.90 - 0.80}{0.90 - 0.05} \times 100\% = 12\%$$

$$m_{\beta} = 1 - m_{\alpha} = 88\%$$

I 合金的组织为: $\beta_{初} + (\alpha + \beta)_{共晶}$; 组织组成物的相对量为

$$m_{\beta_{初}} = \frac{0.80 - 0.50}{0.90 - 0.50} \times 100\% = 75\%$$

$$m_{(\alpha + \beta)_{共晶}} = 1 - m_{\beta_{初}} = 25\%$$

(3) 设合金的成分为 $w_B = x$, 由题意知

$$m_{\beta_{初}} = \frac{x - 0.50}{0.90 - 0.50} \times 100\% = 5\%$$

所以 $x = 0.52$

即该合金成分为 $w_B = 0.52$ 。

(4) 在快冷不平衡状态下结晶, I 合金的组织中将不出现 β_1 , 而会出现少量非平衡共晶 (即离异共晶); II 合金的组织中 $\beta_{初}$ 将减少, 且呈树枝状, 而 $(\alpha + \beta)_{共晶}$ 组织变细, 相对量将增加。

例 4.2.13 由 Al-Cu 合金相图 (参见图 4-20), 试分析:

(1) 什么成分的合金适于压力加工, 什么成分的合金适于铸造?

(2) 用什么方法可提高合金的强度?

解 (1) 压力加工时, 要求合金有良好的塑性变形能力, 组织中不允许有过多的脆性第二相, 所以, 要求铝合金中合金元素含量较低, 一般不超过极限固溶度的成分。对 Al-Cu 合金, 常选用 $w_{Cu} = 0.04$ 的合金。该成分合金加热后可处于完全单相 α 状态, 塑性好, 适于压力加工。

铸造合金要求其流动性好。合金的结晶温度范围愈宽, 其流动性愈差。从相图上看, 共晶成分的流动性最好, 所以, 一般来说共晶成分的合金具有优良的铸造性能, 适于铸造。但考虑到其它多方面因素, 一般选用 $w_{Cu} = 0.10$ 的 Al-Cu 合金用于铸造。

(2) 要提高合金的强度,可采用以下方法。

1) 固溶 + 时效处理 将 Al-Cu 合金 ($w_{Cu} < 0.056$) 加热到单相 α 状态,然后快速冷却,获得过饱和的 α 固溶体,然后重新加热到一定温度保温,便会析出细小的金属间化合物 ($CuAl_2$) 作为第二相质点,从而提高合金的强度。

2) 冷塑性变形 通过冷变形,产生加工硬化效应,从而提高合金的强度。

例 4.2.14 在图 4-15 所示相图中,请指出:

- (1) 水平线上反应的性质;
- (2) 各区域的组织组成物;
- (3) 分析合金 I, II 的冷却过程;
- (4) 合金 I, II 室温时组织组成物的相对重量表达式。

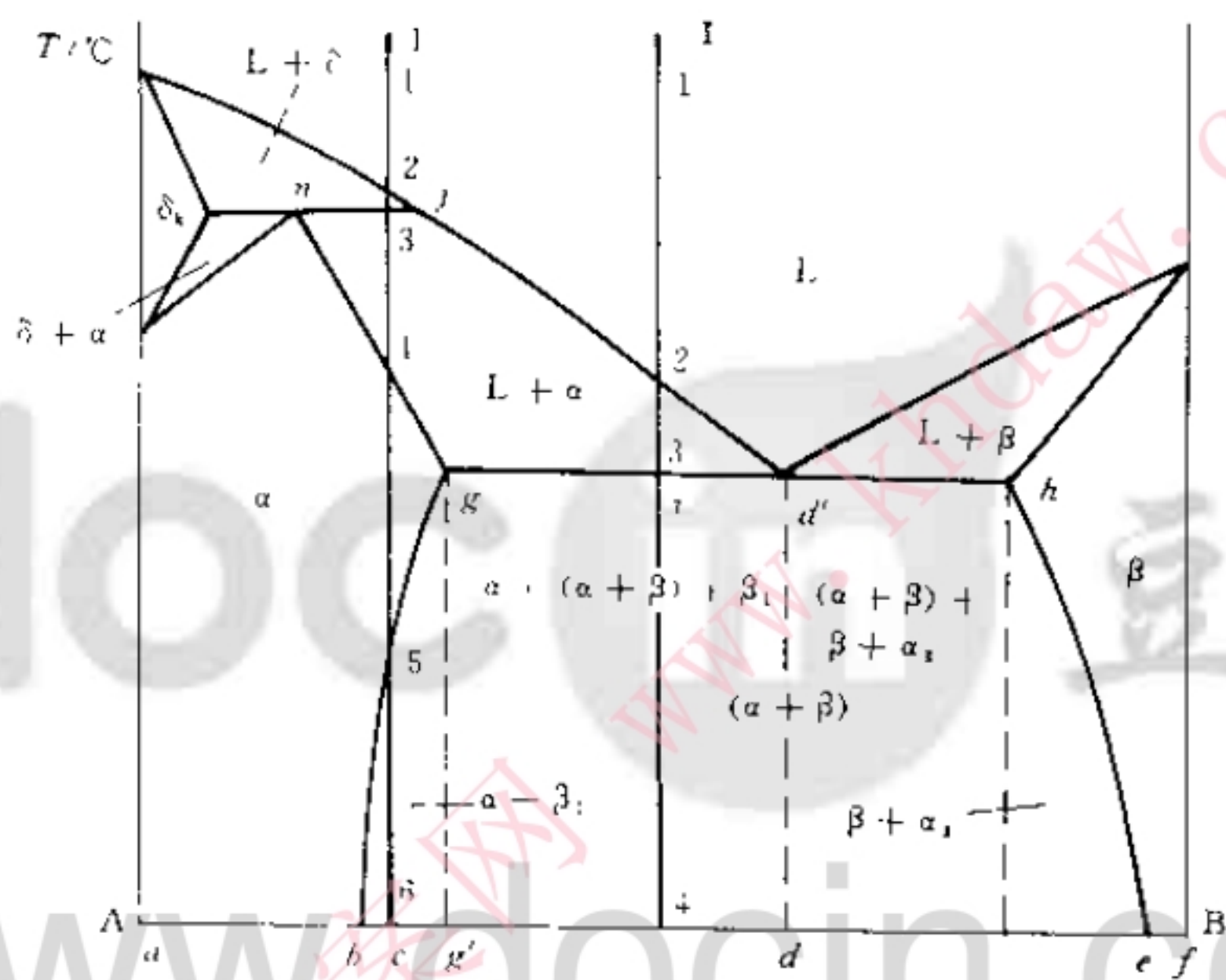


图 4-15 A-B 二元相图

解 (1) 高温区水平线为包晶线,包晶反应: $L_j + \delta_n \rightarrow \alpha_g$

中温区水平线为共晶线,共晶反应: $L_{d'} \rightarrow \alpha_r + \beta_h$

(2) 各区域组织组成物如图 4-15 中所示。

(3) I 合金的冷却曲线和结晶过程如图 4-16 所示。

1 ~ 2, 均匀的液相 L。

2 ~ 3, 匀晶转变, $L \rightarrow \delta$, 不断结晶出 δ 相。

3 ~ 3', 发生包晶反应 $L + \delta \rightarrow \alpha$ 。

3' ~ 4, 剩余液相继续结晶为 α 。

4, 凝固完成, 全部为 α 。

4 ~ 5, 为单一 α 相, 无变化。

5 ~ 6, 发生脱溶转变, $\alpha \rightarrow \beta$ 。室温下的组织为 $\alpha + \beta$ 。

II 合金的冷却曲线和结晶过程如图 4-17 所示。

1 ~ 2, 均匀的液相 L。

2 ~ 3, 结晶出 $\alpha_{初}$, 随温度下降, α 相不断析出, 液相不断减少。

3 ~ 3', 剩余液相发生共晶转变 $L \rightarrow \alpha + \beta$ 。

3' ~ 4, $\alpha \rightarrow \beta_1$, $\beta \rightarrow \alpha_1$, 室温下的组织为 $\alpha_{初} + (\alpha + \beta)_{共} + \beta_1$ 。

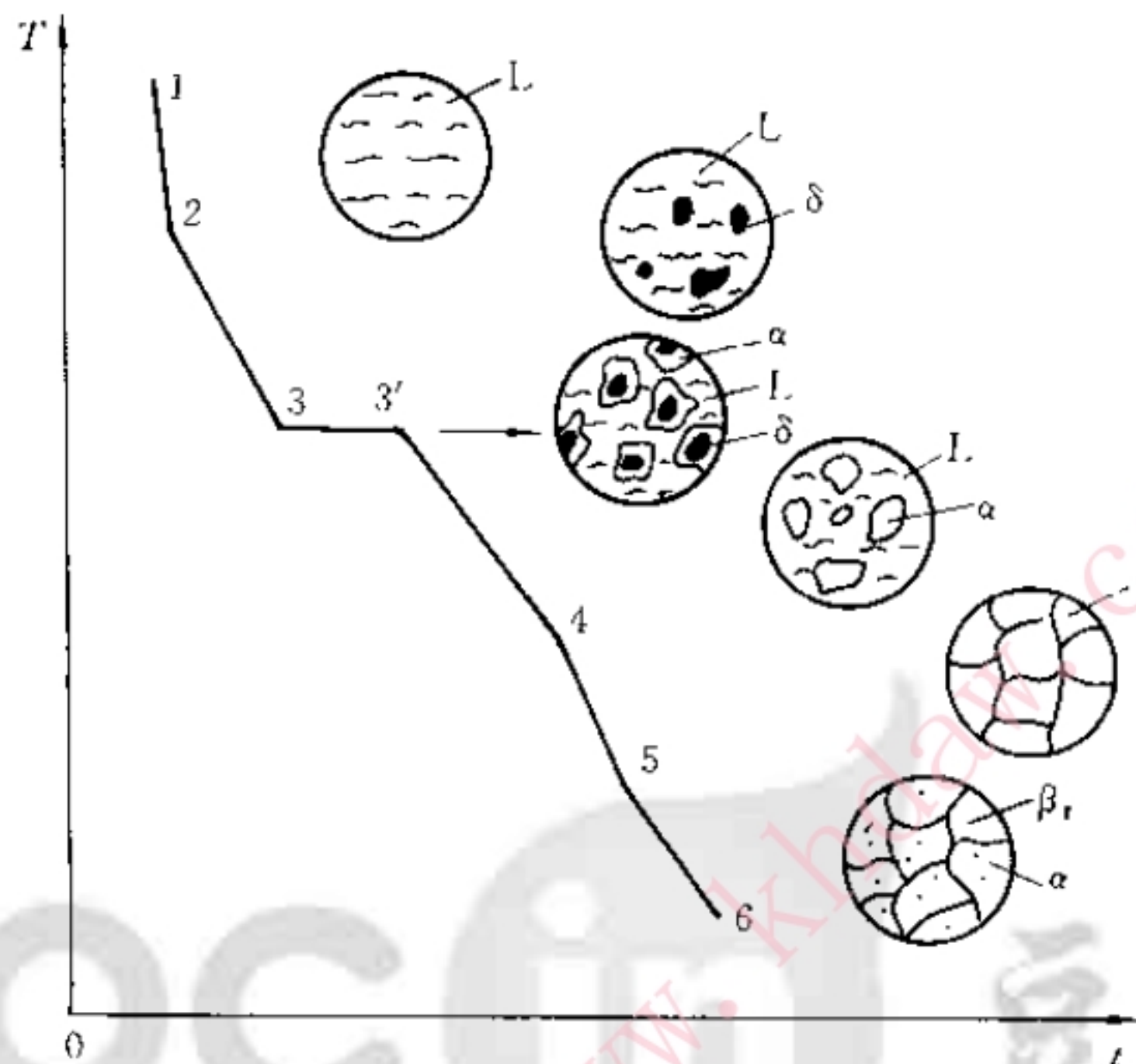


图 4-16 I 合金的冷却曲线

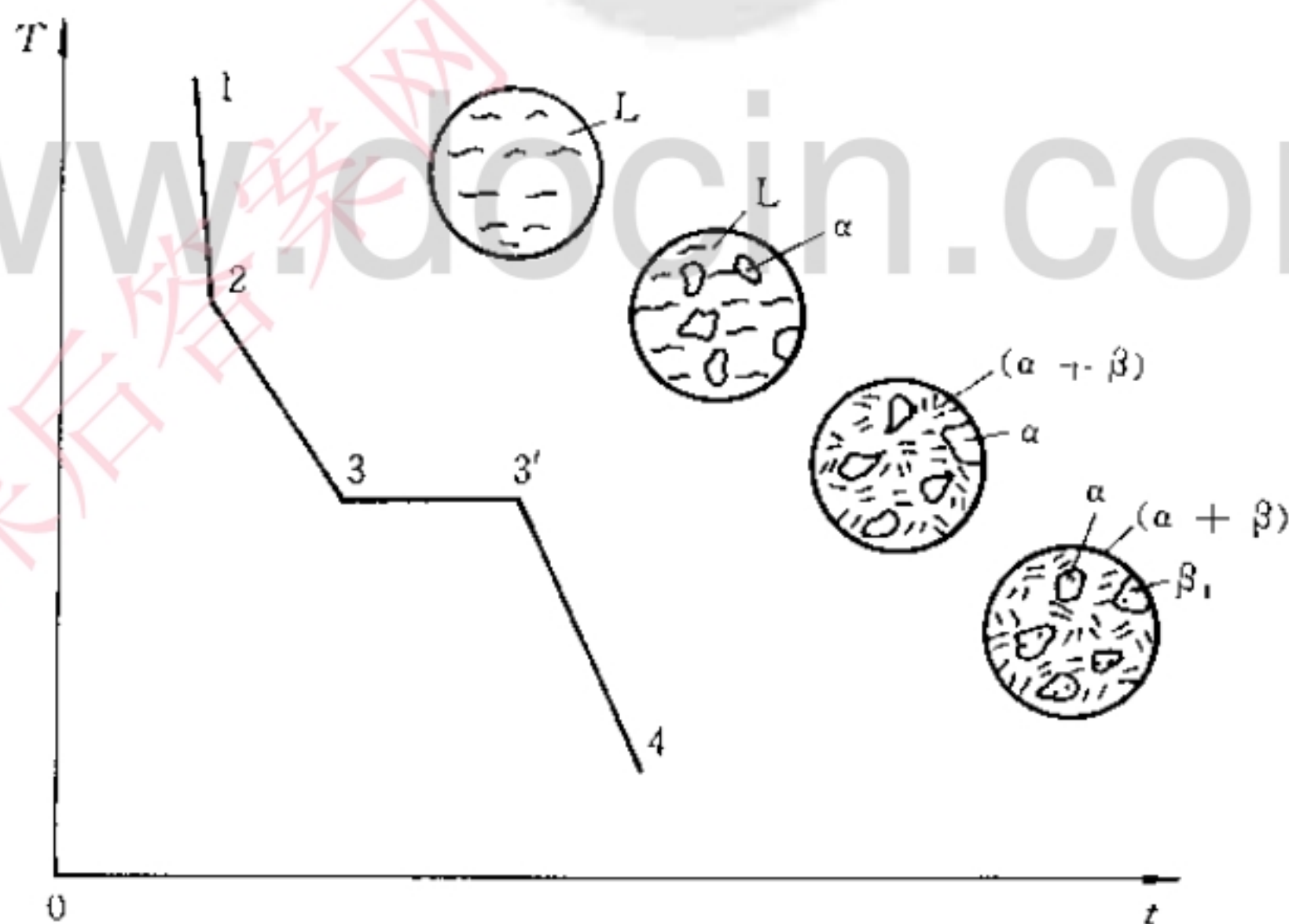


图 4-17 II 合金的冷却曲线

(4) 室温时, 合金 I, II 组织组成物的相对量可由杠杆定律求得。

合金 I: $m_a = \frac{\overline{ec}}{\overline{eb}} \times 100\%$

$$m_{\beta_1} = \frac{\overline{cb}}{\overline{eb}} \times 100\%$$

合金 II: $m_a = \frac{d'i}{d'g} \times 100\% - \beta_1$

$$m_{(\alpha+\beta)_2} = \frac{ig}{d'g} \times 100\%$$

$$m_{\beta_1} = \frac{bg'}{be} \times \frac{d'i}{d'g} \times 100\%$$

例 4.2.15 图 4-18 为 Pb-Sb 相图。若用铅锡合金制成的轴瓦,要求其组织为在共晶体基体上分布有相对量为 5% 的 $\beta(\text{Sb})$ 作为硬质点,试求该合金的成分及硬度(已知 $\alpha(\text{Pb})$ 的硬度为 3HB, $\beta(\text{Sb})$ 的硬度为 30 HB)

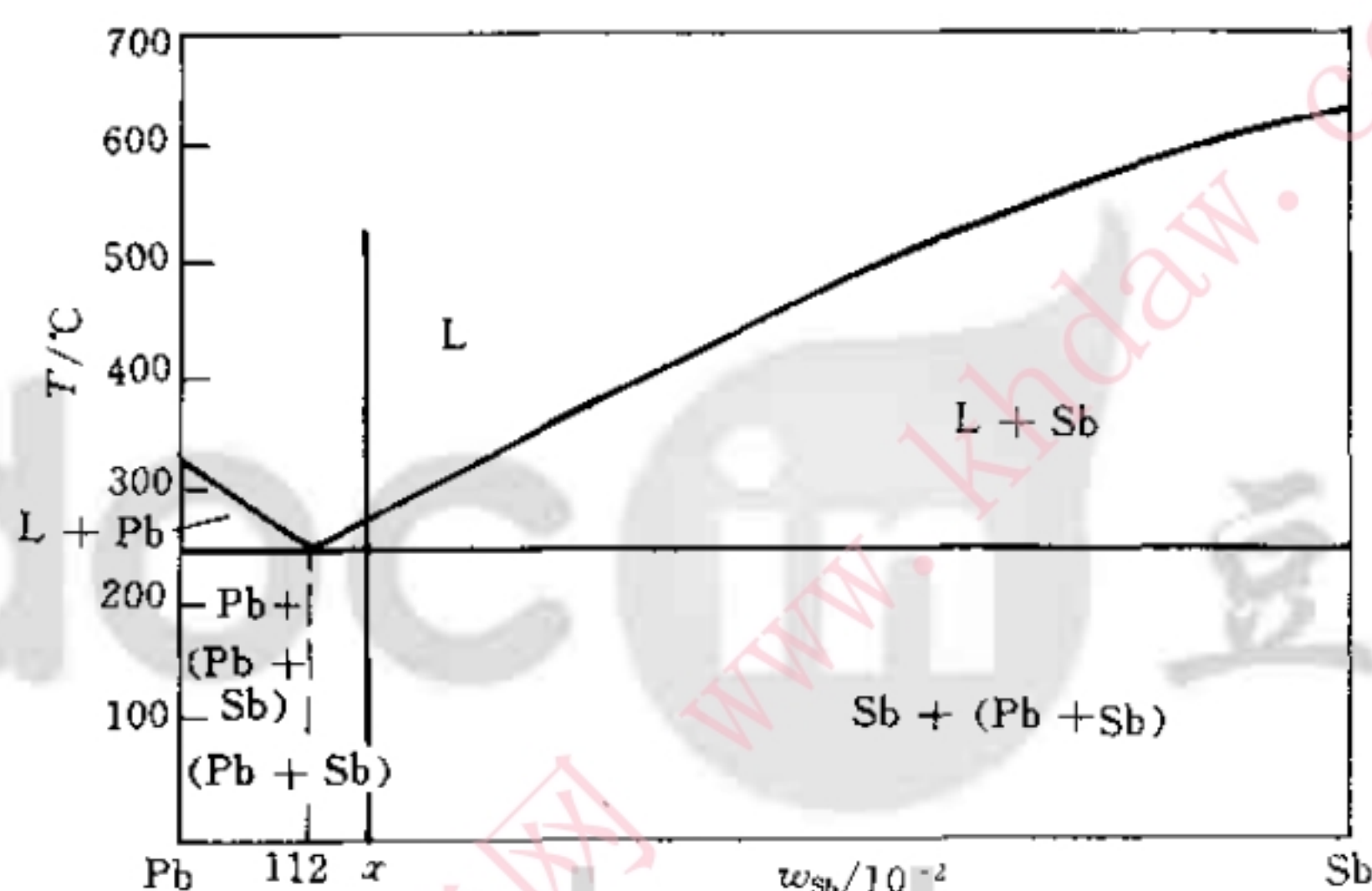


图 4-18 Pb-Sb 相图

解 由已知条件, $\beta(\text{Sb})$ 的相对量为 5%, 则共晶体的相对量应为 95%。设合金成分为 $w_{\text{Sb}} = x$, 则

$$\frac{x - 0.112}{1 - x} = \frac{5}{95}$$

所以

$$x = 0.156$$

即该合金成分为 $w_{\text{Sb}} = 0.156$ 。

该合金室温下由 $\alpha(\text{Pb})$ 与 $\beta(\text{Sb})$ 两相组成, 其相的相对量为

$$m_a = \frac{1 - 0.156}{1} \times 100\% = 84\%$$

$$m_{\beta} = 1 - m_a = 16\%$$

所以该合金硬度为 $3 \times 84\% + 30 \times 16\% = 7 \text{ (HB)}$

例 4.2.16 参见图 4-19 所示的 Cu-Sn 合金相图

(1) 叙述 Cu-0.10Sn 合金的不平衡冷却过程并指出室温时的金相组织;

(2) 将该成分的合金液体置于内腔为长棒形的模子内,采用顺序结晶方式,并假设液相内完全混合,固/液界面为平直状,且固相中无扩散,液相线与固相线为直线。试分析计算从液相中直接结晶的 α 相与 γ 相的区域占试棒全长的百分数。

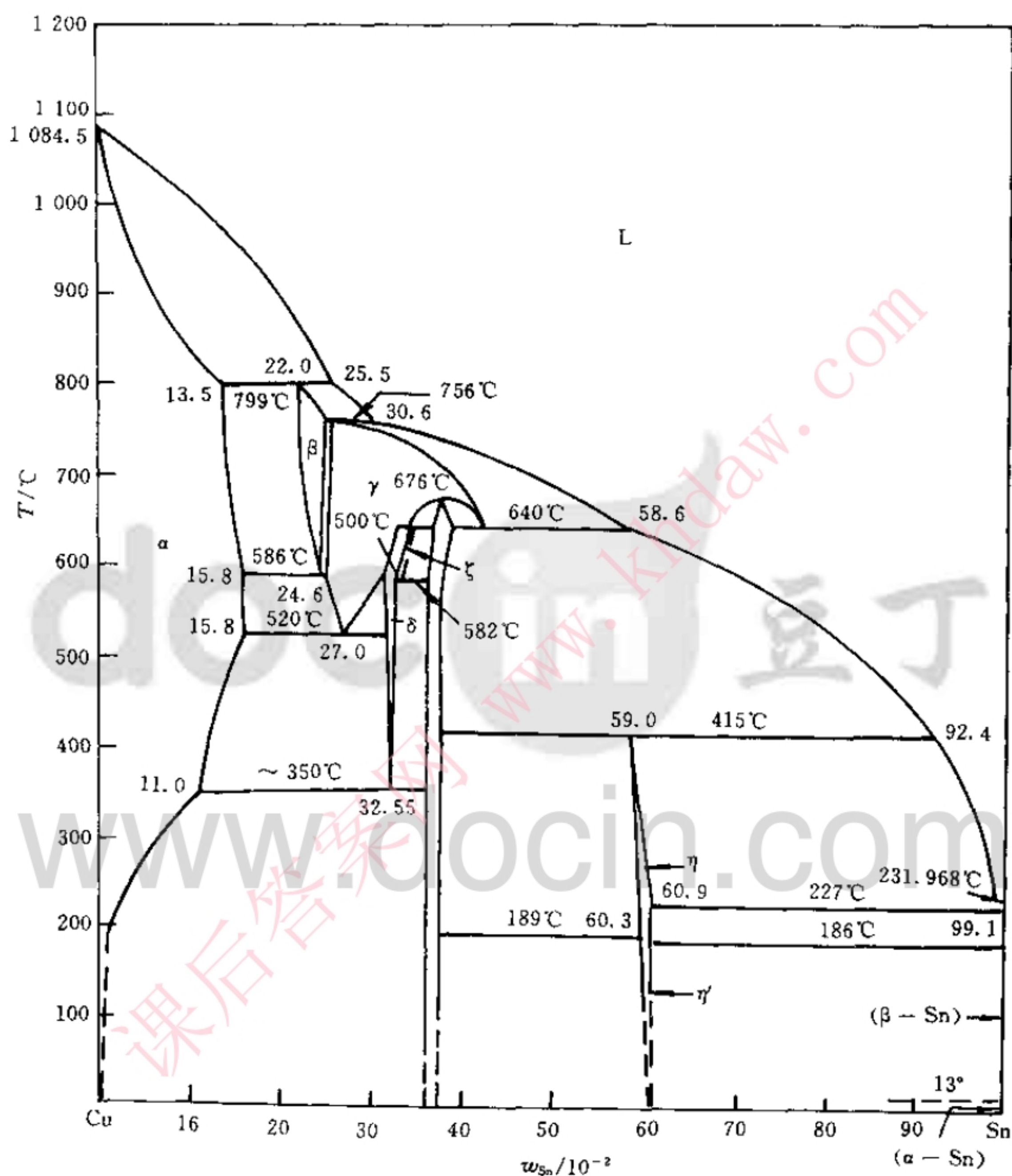


图 4-19 Cu-Sn 合金相图

解 (1) 在不平衡凝固条件下,首先将形成树枝状的 α 晶体;随着凝固的进行,当液体中溶质富集处达到包晶成分时,将产生包晶转变: $L + \alpha \rightarrow \beta$,从而在枝晶间形成 β 相;继续冷却至560°C时发生共析反应: $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$;冷却至520°C时再次发生共析反应: $\gamma \rightarrow \alpha + \delta$ 。因此,铸件的最后组织将是:在 α 相的枝晶间分布着块状 δ 或 $(\alpha + \delta)$ 共析组织。

(2) 由相图知 $k_{10} = \frac{0.135}{0.255} = 0.53$

试棒中固相浓度 $c_s < 0.135$ Sn 的部分, 即为从液相直接凝固的 α 相。按正常凝固方程, 则

$$0.135 = 0.53 \times 0.10 \times \left(1 - \frac{Z}{L}\right)^{0.53-1}$$

$$\ln\left(1 - \frac{Z}{L}\right) = -1.989$$

所以 $\frac{Z}{L} = 0.864$

即试棒全长的 86.4% 是从液相直接凝固的 α 相。

由相图可知, 当固 / 液界面上 α 相的成分达到 $w_{Sn} = 0.135$ 时, 液相成分为 $w_{Sn} = 0.25$ 。此时界面上应发生包晶反应, 使固相成分突变为 $w_{Sn} = 0.22$, 成为 β 相。包晶反应要能继续进行, 则 Sn 原子从液相中必须通过 β 相进行扩散至 α 相, 而 α 中的 Cu 原子则有相反的扩散过程。由于固相中的扩散难以进行, 故包晶反应仅在 α 相的表层发生, 生成物极少, 其数量可以忽略不计。随后继续结晶时, 应把 $w_{Sn} = 0.25$ 看做起始成分 C_0 , 这时将从液相中直接结晶出 β 相。

液相中直接结晶出 γ 相的起点, 正是液相中直接结晶出 β 相的终点, 即固相 β 的成分达到 $w_{Sn} = 0.25$ 之点, 这一位置可按正常凝固方程求得:

$$k_{20} = \frac{0.25}{0.306} \approx 0.82$$

$$0.25 = 0.82 \times 0.255 \times \left(1 - \frac{Z}{L}\right)^{0.82-1}$$

所以 $\frac{Z}{L} = 0.63$

应该注意, 这个位置是以 $\frac{Z}{L} = 0.864$ 处为 0 (即起点) 来计算的, 故在合金圆棒中的实际位置是

$$0.864 + (1 - 0.864) \times 0.63 = 0.949$$

若试棒的末端以直接析出 γ 相而告终, 则从液体中直接凝固为 γ 相的区域占试棒全长的百分数为 N_r , 即

$$N_r = 100\% - 94.9\% = 5.1\%$$

例 4.2.17 550℃ 时有一铝铜合金的固溶体, 其成分为 $x_{Cu} = 0.02$ 。此合金先被淬火, 然后重新加热到 100℃ 以便析出 θ 。此 $\theta(CuAl_2)$ 相发展成许多很小的颗粒弥散分布于合金中, 致使平均颗粒间距仅为 5.0 nm。

(1) 请问 1 mm³ 合金内大约形成多少个颗粒?

(2) 如果我们假设 100℃ 时 α 中的含 Cu 量可认为是零, 试推算每个 θ 颗粒内有多少个铜原子? (已知 Al 的原子半径为 0.143 nm)

解 既然颗粒间距为 5 nm, 故 (5 nm)³ 中约有一个 θ 颗粒; 100℃ 时, 基本上所有的 Cu 原子都分布在 θ 颗粒中。

$$(1) \frac{1}{(5 \times 10^{-9} \text{ m})^3} = 8 \times 10^{24} \text{ 个 / m}^3$$

$$(2) \text{Al 原子数 / m}^3 = \frac{4}{a^3} = \frac{4}{[4 \times (0.143 \times 10^{-9} \text{ m}) / \sqrt{2}]^3} = 6 \times 10^{28} / \text{m}^3$$

$$\text{Cu 原子数} / \text{m}^3 = \frac{0.02}{0.98} \times (6 \times 10^{28} / \text{m}^3) = 1.2 \times 10^{27} / \text{m}^3$$

$$\text{Cu 原子数} / \theta \text{ 颗粒} = \frac{1.2 \times 10^{27} / \text{m}^3}{8 \times 10^{24} / \text{m}^3} \approx 150 / \theta \text{ 颗粒}$$

例 4.2.18 假定有 100 g 的 0.96 Al - 0.04 Cu 合金在 620°C 中达到平衡而形成 α 和液相 L。然后,该合金又急速冷却至 550°C,以致原来的固体没有机会参与反应,并且液相依然存在。请问:

- (1) 该液体的成分为多少?
- (2) 此时液体的重量为多少?

解 Al - Cu 相图如图 4 - 20 所示。

先求 620°C 时注液的成分与数量。在 620°C 时的那个固体“没有机会参与反应”,所以,当液体冷却到 550°C 时,它就像是一单独的合金,并形成一对新的固体-液体对。于是问题就变成了在此第二代的固体-液体对中,液体的成分为多少?重量为多少?

在 620°C,由图 4 - 20 可知其平衡相的成分,液体 L_1 : 0.88 Al - 0.12 Cu; 固相 α : 0.98 Al - 0.02 Cu。

$$\text{液体重量} \quad W_{L_1} = 100 \times \frac{0.98 - 0.96}{0.98 - 0.88} = 20 \text{ g}$$

在 550°C 时,只有 20 g 液体参与反应。

(1) 液体 L_2 : 0.67 Al - 0.33 Cu; α : 0.944 Al - 0.056 Cu。

$$(2) \text{液体重量} \quad W_{L_2} = 20 \times \frac{0.944 - 0.88}{0.944 - 0.67} = 4.6 \text{ g}。$$

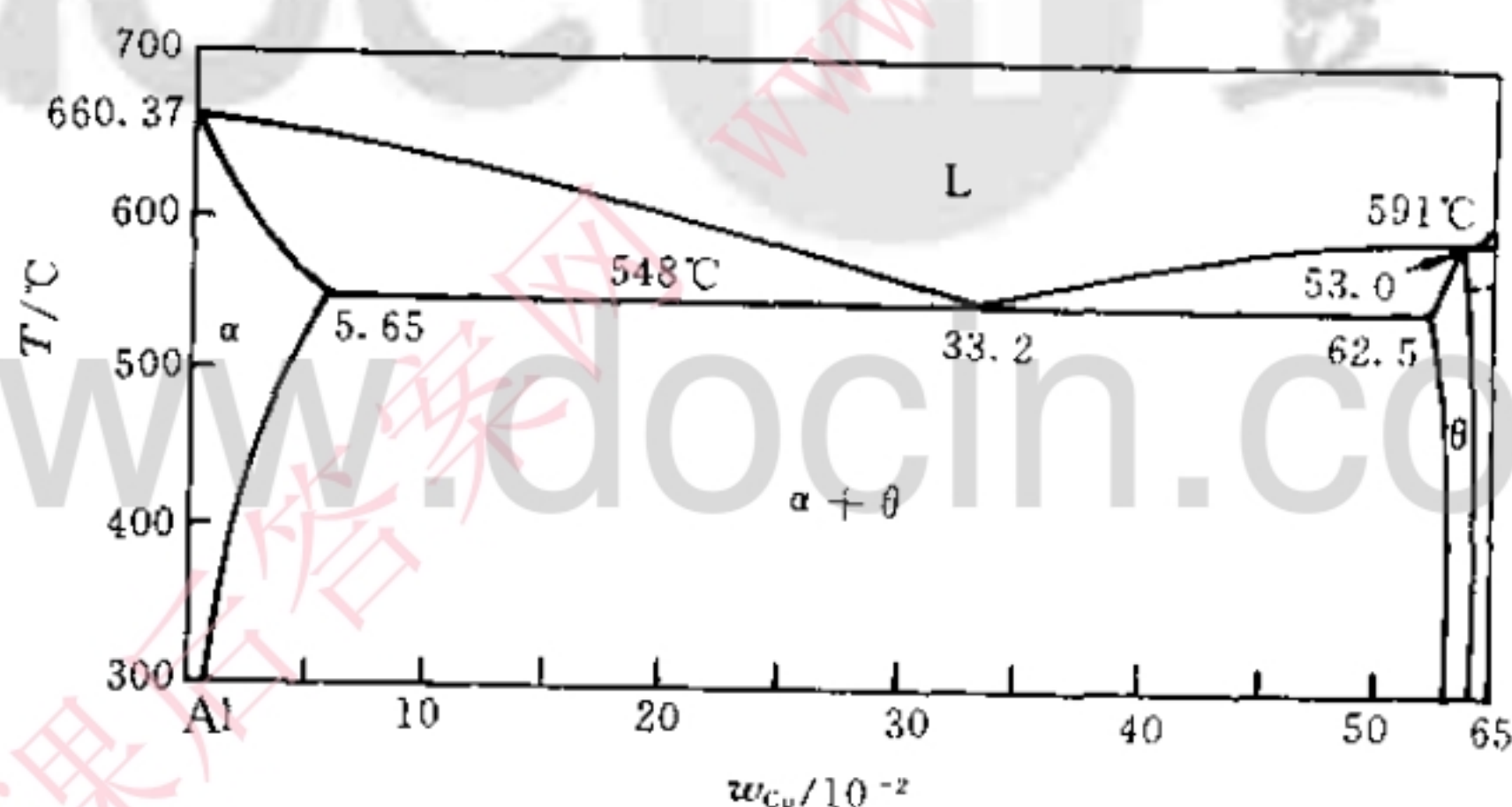


图 4 - 20 Al - Cu 相图一角

例 4.2.19 如果有某 Cu - Ag 合金 1 000 g (其中含有 75 g Cu 及 925 g Ag), 请提出一种方案, 可从该合金内提炼出 100 g 的 Ag, 且其中的含 Cu 量 $w_{\text{Cu}} < 0.02$ (假设液相线和固相线均为直线)。

解 依据 Cu - Ag 相图可知,

(1) 将 1 000 g 这种合金加热至 900°C 以上时熔化, 缓慢冷却至 850°C, 倒去液态部分, 剩下的固体 α_1 为 780 g, 含 $w_{\text{Cu}} \approx 0.055$ 。

(2) 再加热 (1) 中的固体 (α_1) 至熔化, 缓慢冷却至 900°C, 倒去液体后剩固体 α_2 , 其重量为 390 g, 含 $w_{\text{Cu}} \approx 0.03$ 。

(3) 再加热 α_2 至熔化, 缓慢冷至 920°C , 倒掉液体, 仅剩 α_3 , 其重量为 260 g , 含 $w_{\text{Cu}} \approx 0.02$ 。

(4) 再加热 α_3 至熔化, 缓慢冷却至 935°C , 倒掉液体, 仅剩 α_4 , 其重量有 180 g , 其含 $w_{\text{Cu}} \approx 0.013$ 。

例 4.2.20 已知和渗碳体相平衡的 $\alpha\text{-Fe}$, 其固溶度方程为

$$w_{\text{C}}^{\alpha} = 2.55 \exp(-11.3 \times 10^3/RT)$$

假设碳在奥氏体中的固溶度方程也类似于此方程, 试根据 $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$ 相图写出该方程。

解 设 C 在 γ 中的固溶度方程为

$$w_{\text{C}}^{\gamma} = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

两边取对数

$$\ln w_{\text{C}}^{\gamma} = \ln A - \frac{Q}{RT}$$

由 $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$ 相图得

$$\ln 0.77 = \ln A - \frac{Q}{R \times 1000}$$

$$\ln 2.11 = \ln A - \frac{Q}{R \times 1421}$$

联立上述二式, 可得 $Q = 28\text{ kJ}$, $A = 22.3$, 故得

$$w_{\text{C}}^{\gamma} = 22.3 \exp\left(-\frac{2.8 \times 10^4}{RT}\right)$$

例 4.2.21 一碳钢在平衡冷却条件下, 所得显微组织中, 含有 50% 的珠光体和 50% 的铁素体, 问:

(1) 此合金中含碳质量分数为多少?

(2) 若该合金加热到 730°C , 在平衡条件下将获得什么组织?

(3) 若加热到 850°C , 又将得到什么组织?

解 (1) 设该合金中含 $w_{\text{C}} = x$, 则由杠杆定律得

$$50\% = \frac{0.0077 - x}{0.77}$$

所以

$$x = w_{\text{C}} = 0.0038$$

(2) 其显微组织为 $F + A$ 。

(3) 全部奥氏体 (A) 组织。

例 4.2.22 同样形状和大小两块铁碳合金, 其中一块是低碳钢, 一块是白口铸铁。试问用什么简便方法可迅速将它们区分开来?

解 由于它们含碳质量分数不同, 使它们具有不同的特性。最显著的是硬度不同, 前者硬度低、韧性好, 后者硬度高、脆性大。若从这方面考虑, 可以有多种方法, 如 ① 用钢锉试锉, 硬者为铸铁, 易锉者应为低碳钢; ② 用榔头敲砸, 易破断者为铸铁, 砸不断者为低碳钢, 等等。

例 4.2.23 试比较 45, T_8 , T_{12} 钢的硬度, 强度和塑性有何不同?

解 由含碳质量分数对碳钢性能的影响可知, 随着钢中碳含量的增加, 钢中的渗碳体增多, 硬度也随之升高, 基本上呈直线上升。在 $w_{\text{C}} = 0.008$ 以前, 强度也是呈直线上升的。在 $w_{\text{C}} = 0.008$ 时, 组织全为珠光体, 强度最高; 但在 $w_{\text{C}} > 0.008$ 以后, 随碳量的继续增加, 组织中将会出现网状渗碳体, 致使强度很快下降; 当 $w_{\text{C}} \geq 0.0211$ 后, 组织中出现共晶莱氏体, 强度将很低。而塑性是随碳量增加而单调下降的, 在出现莱氏体后, 塑性将几乎降为零。

所以, 综上所述, T_{12} 的硬度最高, 45 钢的硬度最低; T_{12} 的塑性最差, 45 钢塑性最好; T_8 钢

均居中,而 T_8 钢的强度最高。

例 4.2.24 试述二组元固溶体相的吉布斯(Gibbs)自由能-成分曲线的特点?

解 可以证明二组元固溶体相的吉布斯自由能由三项组成。

$$G_s = G_0 + \Delta H_m - T \cdot S_m =$$

$$x_A G_A + x_B G_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + \Omega x_A x_B$$

显然,固溶体相的吉布斯自由能与温度和成分有关,在一定温度下,可以作出 G -成分曲线。对三种类型不同的固溶体,其吉布斯自由能-成分曲线也不同。

(1) 无序固溶体。 $\Delta H_m = 0$,故其吉布斯自由能与成分关系为

$$G_s = x_A G_A + x_B G_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

式中,第二项为负值。当温度升高, G_A , G_B 将降低,式中第二项将增大。吉布斯自由能与成分的关系如图 4-21 所示。图中显示曲线具有下凹形状,随温度升高,曲线下降。

(2) 有序固溶体。 $\Omega < 0$, $\Delta H_m < 0$,其吉布斯自由能与成分关系为

$$G_s = x_A G_A + x_B G_B +$$

$$RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + \Omega x_A x_B$$

式中,第二三项均为负值,在低温(见图 4-22(a))

和高温(见图 4-22(b))两种温度下的吉布斯自由能-成分曲线如图 4-22 所示。曲线具有下凹形状,随温度升高,曲线下降,形状不变。

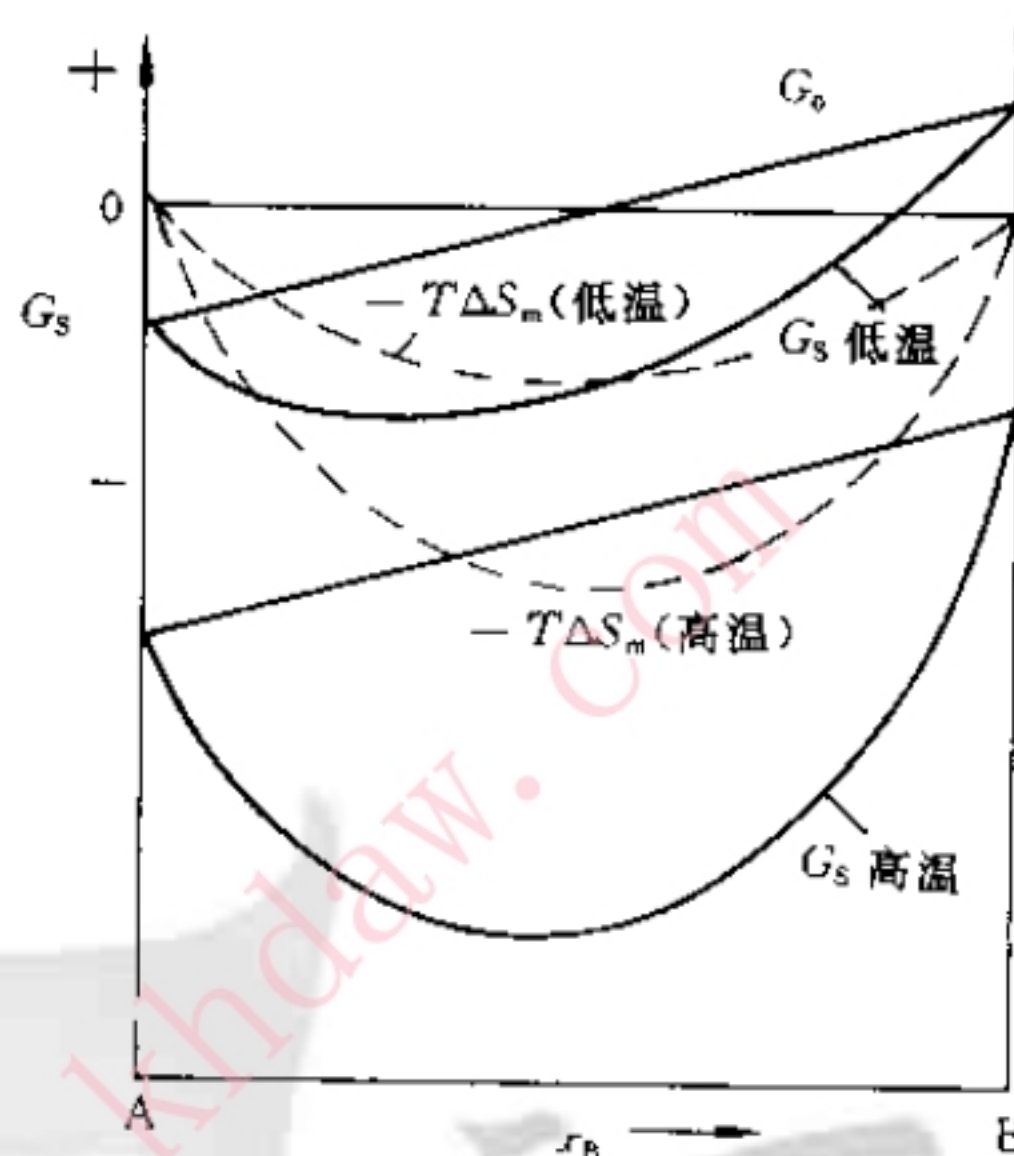


图 4-21 无序固溶体的吉布斯自由能-成分曲线

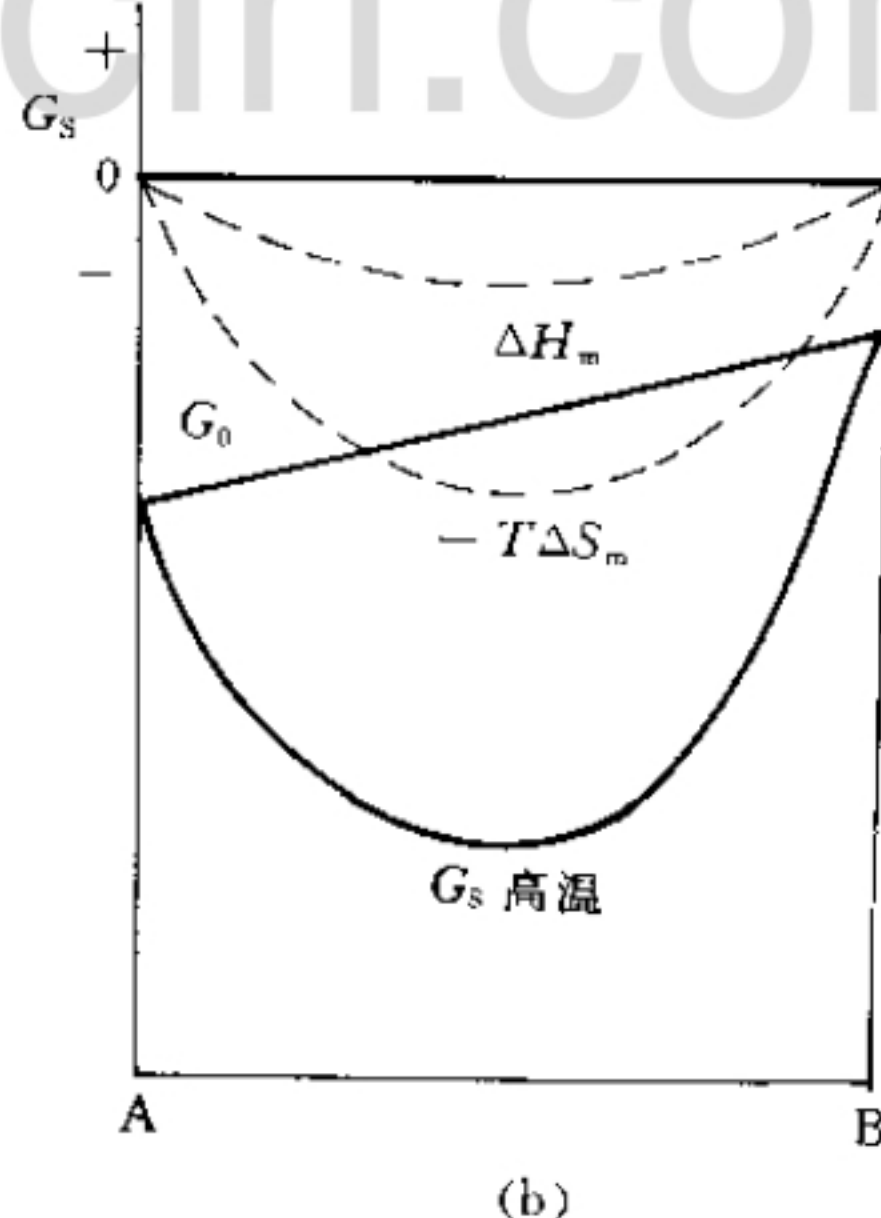
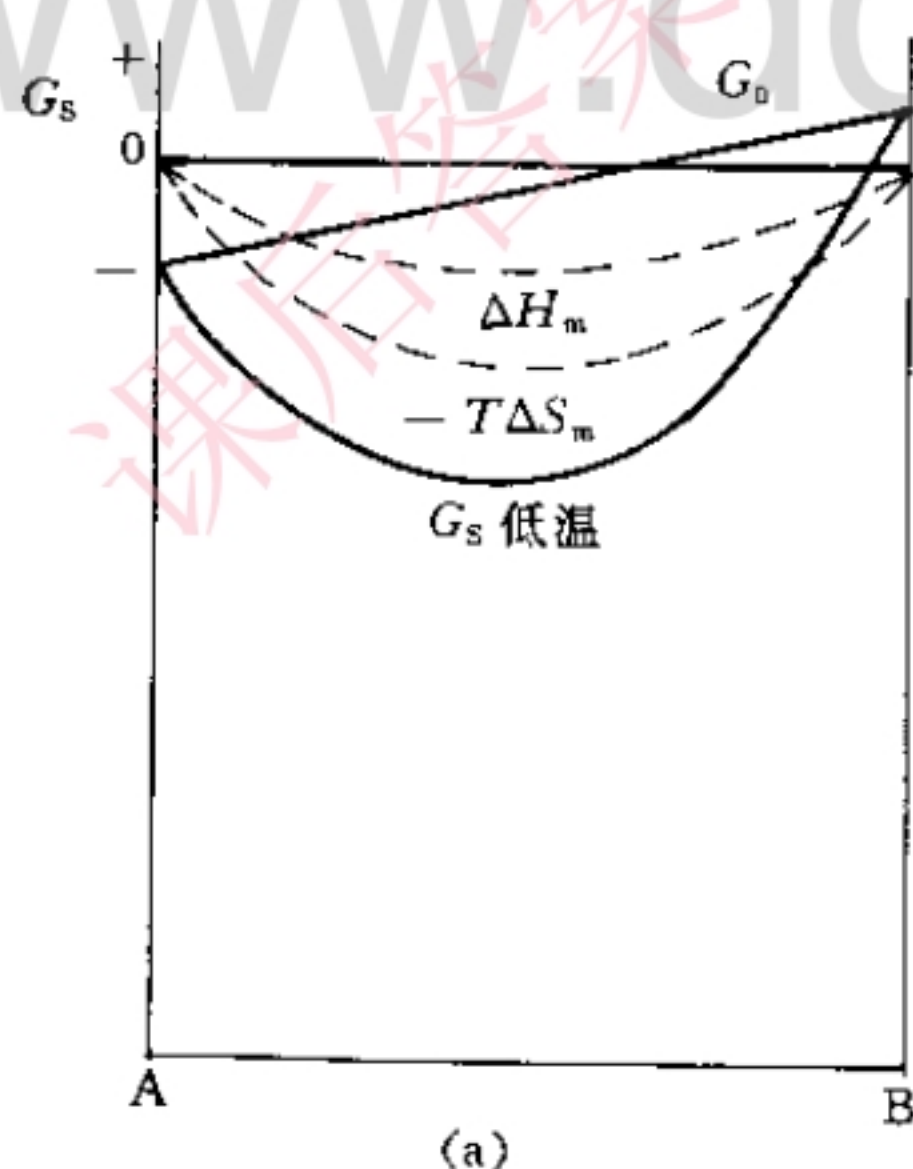


图 4-22 (a) 有序固溶体在低温; (b) 高温下的吉布斯自由能-成分曲线

(3) 偏聚固溶体。 $\Omega > 0, \Delta H_m > 0$, 其自由能变化与(2)相同, 只是式中第二项为负值, 第三项为正值。偏聚固溶体吉布斯自由能与成分关系曲线如图4-23所示。曲线形状取决于温度, 温度变化, 曲线由下凹(见图4-23(b))向上凸(见图4-23(a))变化。

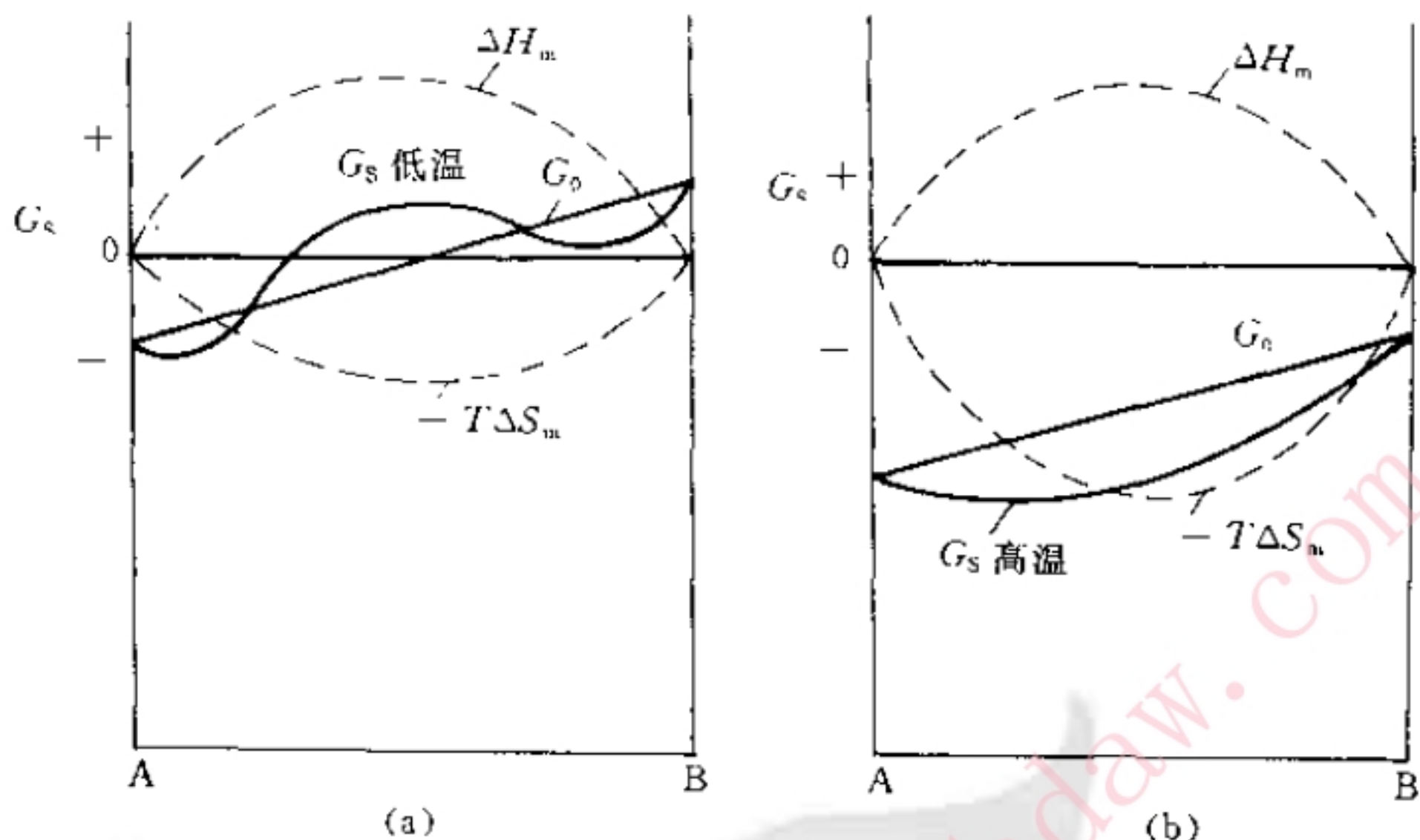


图4-23 不均匀固溶体的吉布斯自由能-成分曲线

综上所述, 在绝大多数情况下, 固溶体相的 $G-x_B$ 曲线形状取决于温度, 且随着温度升高, 曲线降低。但偏聚固溶体在一定温度下, 具有两个最低点的上凸形状, 当温度升高, 也变为下凹的抛物线形。

例4.2.25 在 T 温度时有二相平衡系, 其自由能-成分曲线如图4-24所示。试表示 x 成分的合金在该温度时的自由能、二平衡相的成分及相对量。

解 根据公切线法则, 作相的自由能曲线的公切线 ab , 其切点分别为点 a 和 b , 其对应的成分为 x_a 和 x_b 。 x 成分的合金在 T 温度时的自由能为 G_x 。两平衡相为 $\alpha \rightleftharpoons \beta$, 其对应的成分分别为 x_a 和 x_b ; 两相的相对量为

$$m_\alpha = \frac{x_\beta - x}{x_\beta - x_a} \times 100\%$$

$$m_\beta = 1 - \alpha\%$$

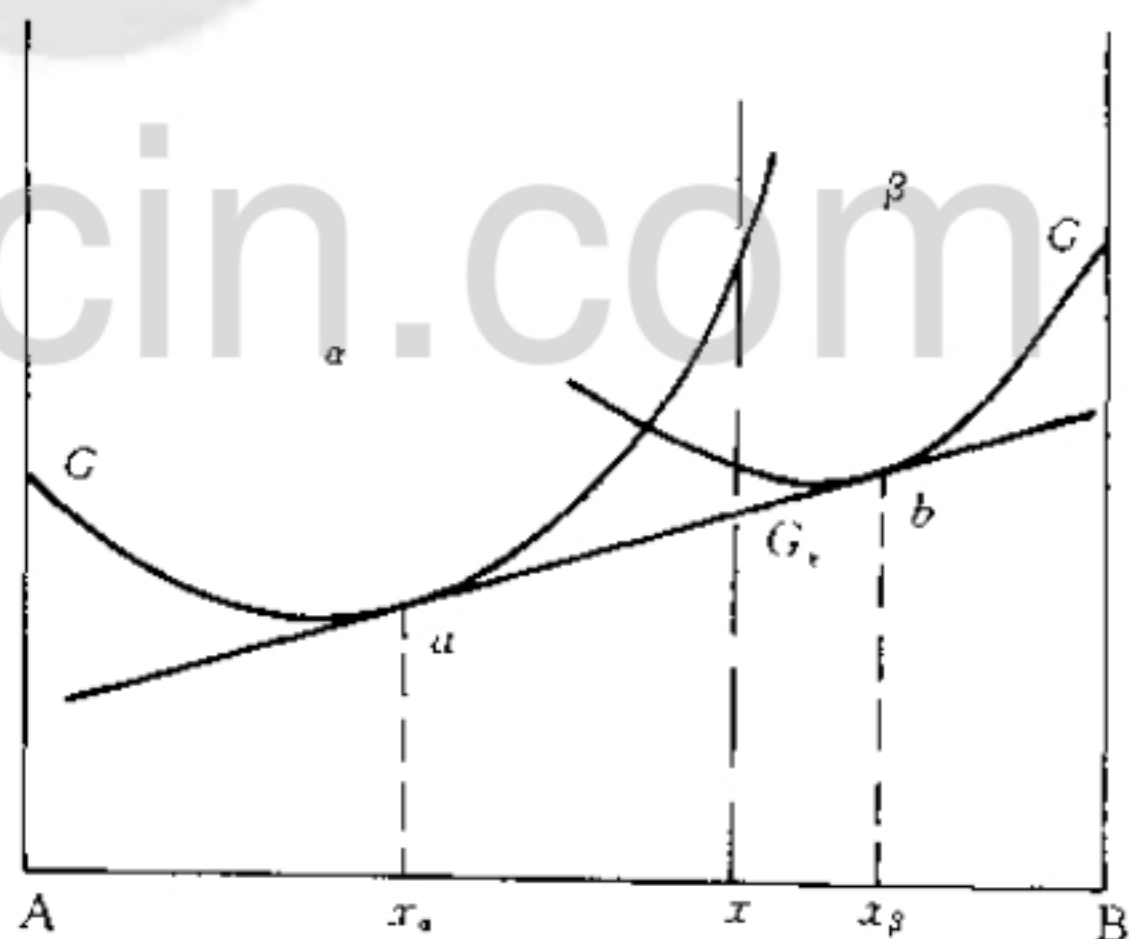


图4-24 某温度下平衡两相的自由能-成分曲线

4.3 习 题

4.3.1 在 A-Mg 合金中, $x_{Mg} = 0.05$, 计算该合金中 Mg 的质量分数(w_{Mg})?

4.3.2 参见图4-25Cu-Zn相图, 图中有多少三相平衡, 写出它们的反应式。分析含

$w_{Zn} = 0.40$ 的 Cu-Zn 合金平衡结晶过程中主要转变反应式及室温下相组成物与组织组成物。

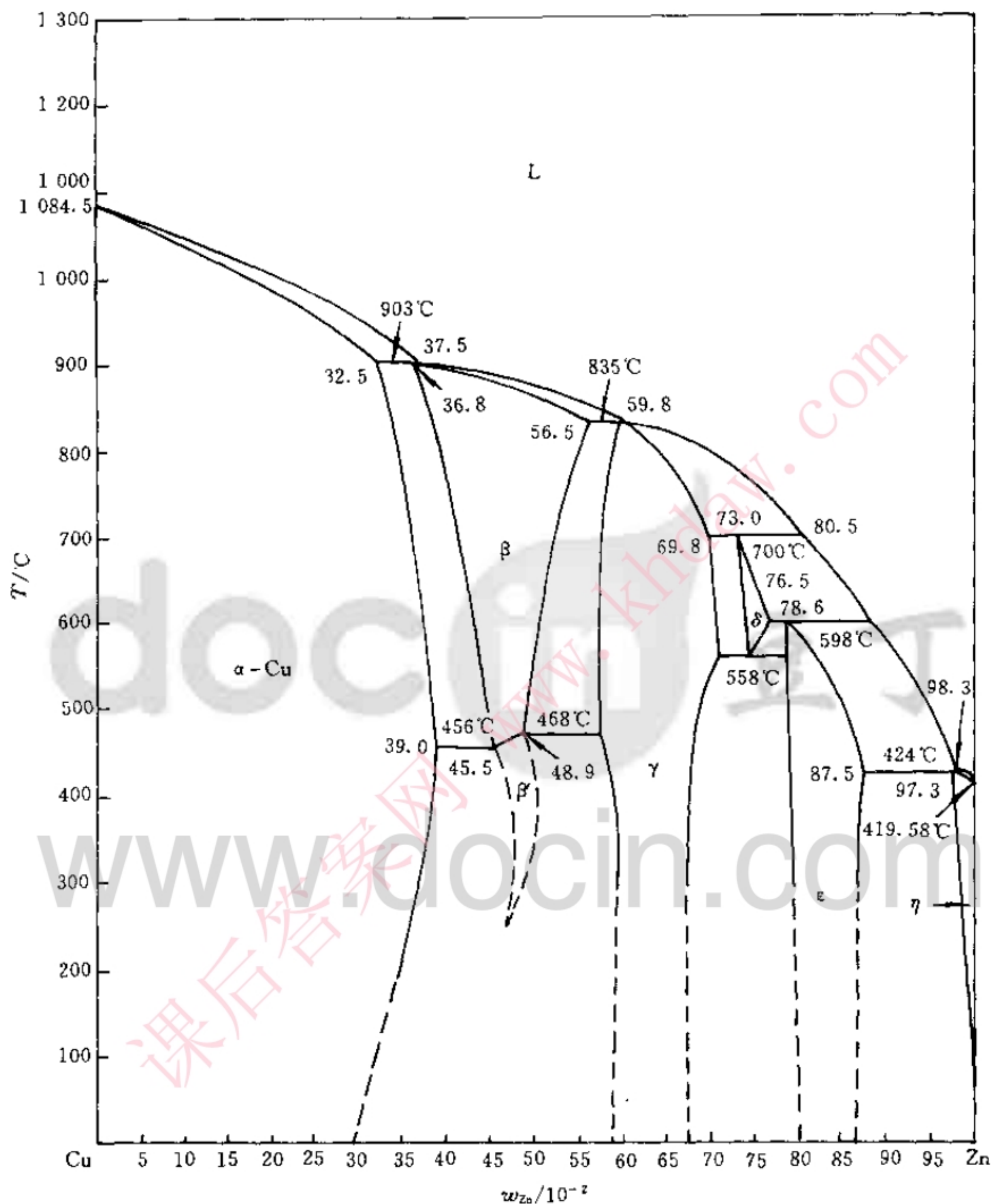


图 4-25 Cu-Zn 合金相图

4.3.3 计算含碳 $w_c = 0.04$ 的铁碳合金按亚稳态冷却到室温后,组织中的珠光体、二次渗碳体和莱氏体的相对含量;并计算组织组成物珠光体中渗碳体和铁素体、莱氏体中二次渗碳体、共晶渗碳体与共析渗碳体的相对含量。

4.3.4 根据显微组织分析,一灰口铁内石墨的体积占 12%,铁素体的体积占 88%,试求

w_C 为多少?(已知石墨的密度 $\rho_C = 2.2 \text{ g/cm}^3$, 铁素体的密度 $\rho_\alpha = 7.8 \text{ g/cm}^3$)

4.3.5 汽车挡泥板应选用高碳钢还是低碳钢来制造?

4.3.6 800°C 时,

(1) Fe-0.002 C 的钢内存在哪些相?

(2) 写出这些相的成分?

(3) 各相所占的分率是多少?

4.3.7 根据 Fe-Fe₃C 相图,

(1) 比较 $w_C = 0.004$ 的合金在铸态和平衡状态下结晶过程和室温组织有何不同?

(2) 比较 $w_C = 0.019$ 的合金在慢冷和铸态下结晶过程和室温组织的不同?

(3) 说明不同成分区域铁碳合金的工艺性?

4.3.8 利用相律判断图 4-26 所示相图中错误之处。

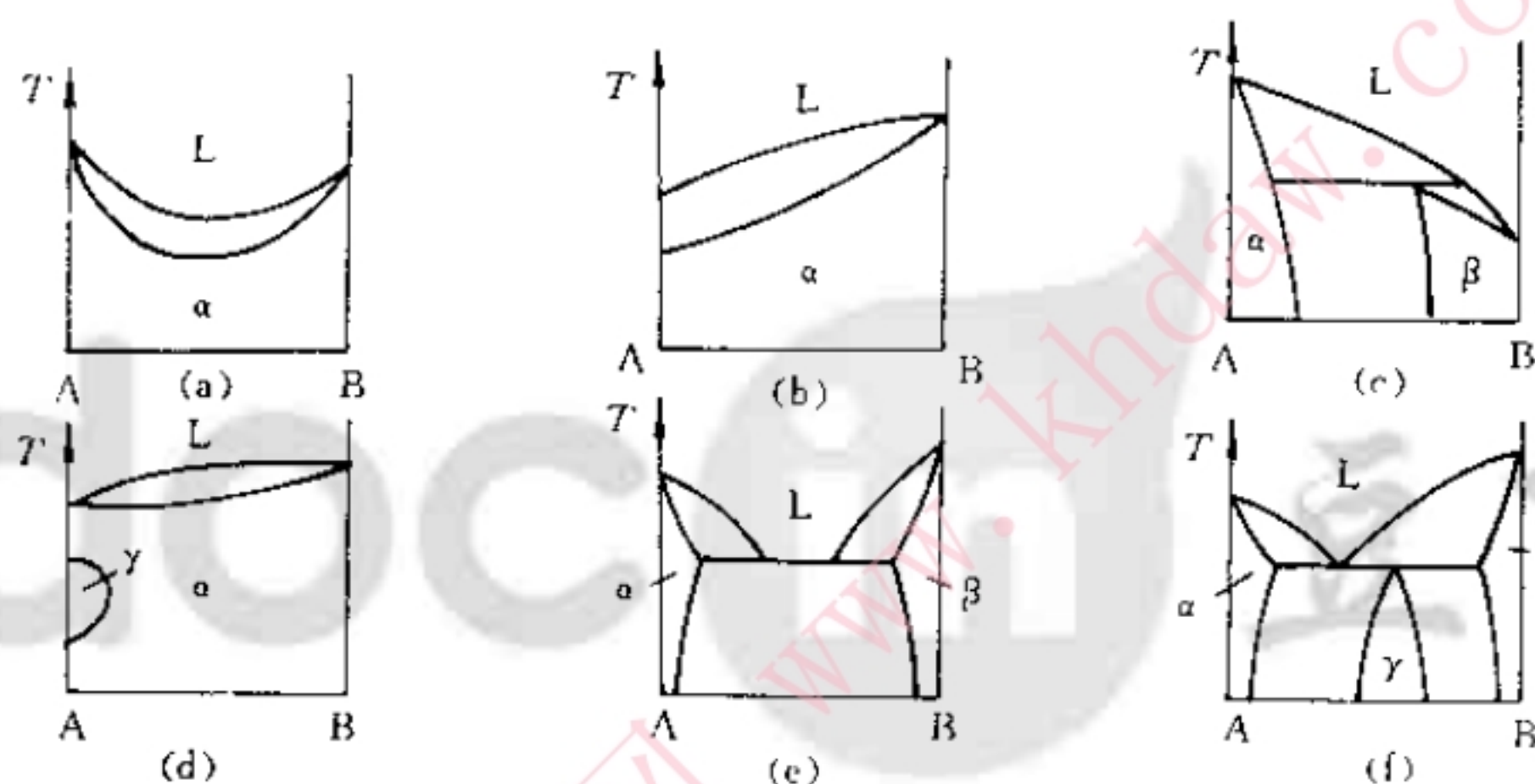


图 4-26 错误二元相图举例

4.3.9 指出下列概念中错误之处,并更正。

(1) 固溶体晶粒内存在枝晶偏析,主轴与枝间成分不同,所以整个晶粒不是一个相。

(2) 尽管固溶体合金的结晶速度很快,但是在凝固的某一个瞬间, A, B 组元在液相与固相内的化学位都是相等的。

(3) 固溶体合金无论平衡或非平衡结晶过程中,液/固界面上液相成分沿着液相平均成分线变化;固相成分沿着固相平均成分线变化。

(4) 在共晶线上利用杠杆定律可以计算出共晶体的相对量。而共晶线属于三相区,所以杠杆定律不仅适用于两相区,也适用于三相区。

(5) 固溶体合金棒顺序结晶过程中,液/固界面推进速度越快,则棒中宏观偏析越严重。

(6) 将固溶体合金棒反复多次“熔化—凝固”,并采用定向快速凝固的方法,可以有效地提纯金属。

(7) 从产生成分过冷的条件 $\frac{G}{R} < \frac{mc_0}{D} \frac{1-K_0}{K_0}$ 可知,合金中溶质浓度越高,成分过冷区域小,越易形成胞状组织。

(8) 厚薄不均匀的 Ni-Cu 合金铸件,结晶后薄处易形成树枝状组织,而厚处易形成胞状

组织。

(9) 不平衡结晶条件下,靠近共晶线端点内侧的合金比外侧的合金易于形成离异共晶组织。

(10) 具有包晶转变的合金,室温时的相组成物为 $\alpha + \beta$, 其中 β 相均是包晶转变产物。

(11) 用循环水冷却金属模,有利于获得柱状晶区,以提高铸件的致密性。

(12) 铁素体与奥氏体的根本区别在于固溶度不同,前者小而后者大。

(13) 727°C 是铁素体与奥氏体的同素异构转变温度。

(14) 在 $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$ 系合金中,只有过共析钢的平衡结晶组织中才有二次渗碳体存在。

(15) 凡是碳钢的平衡结晶过程都具有共析转变,而没有共晶转变;相反,对于铸铁则只有共晶转变而没有共析转变。

(16) 无论何种成分的碳钢,随着碳含量的增加,组织中铁素体相对量减少,而珠光体相对量增加。

(17) 含碳 $w_{\text{C}} = 0.043$ 的共晶白口铁的显微组织中,白色基体为 Fe_3C , 其中包括 Fe_3C_1 , Fe_3C_2 , $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{共析}}$, $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{共晶}}$ 等。

(18) 观察共析钢的显微组织,发现图中显示渗碳体片层密集程度不同。凡是片层密集处则碳含量偏多,而疏稀处则碳含量偏少。

(19) 厚薄不均匀的铸件,往往厚处易白口化。因此,对于这种铸件必须多加碳、少加硅。

(20) 用 $\text{Ni}-\text{Cu}$ 合金焊条焊接某合金板料时,发现焊条慢速移动时,焊缝易出现胞状组织,而快速移动时则易于出现树枝状组织。

一个能思考的人,才真正是一个力量无边的人。

——巴尔扎克——

三元相图

· 内容提要
· 基本要求

5.1 重点与难点

5.1.1 内容提要

本章介绍三元相图的基本知识。由于比二元系多一个组元,三元相图是由一系列相空间(相区)组成的三维立体图形,其成分用浓度三角形表示。一些二元相图的规则,如相区相邻规则、杠杆定律,在二元相图也适用。为了便于分析,常采用相图的某些投影图和截面图。三元相图是三元系相平衡关系的图解。因此根据三元相图可确定该三元系任一成分的合金随温度变化发生的相平衡转变及相平衡点温度,同时也可确定任一给定温度下,该合金处于平衡状态下的相组成和组织组成物,并可利用直线法则(杠杆定律)或重心法则在其等温截面图上计算各平衡相的相对量。本章采用三元匀晶相图和三元共晶相图为例介绍了三元相图的基本结构特点以及进行上述分析的具体步骤和方法。

通过三元匀晶相图的分析,介绍了三元系两相平衡转变特点、蝴蝶形变化规律及如何在两相区利用杠杆定律计算平衡相相对量。

通过三元共晶相图的分析,介绍了三元系中的三相共晶平衡转变和共晶平衡转变特点及三相区和四相区的特征。着重介绍了利用投影图,等温截面和垂直截面分析给定合金相平衡和相转变的步骤与方法;以及杠杆定律和重心法则在平衡相相对量计算中的应用。

本章专门分出一节对三元相图中相平衡特点进行了总结,为进一步分析复杂三元相图打下基础。

最后结合3个实用相图分析,力图使初学者初步掌握分析复杂三元相图的能力。

5.1.2 基本要求

掌握以下知识和能力:

- (1) 三元系的相平衡和相平衡转变的特征;以及不同相区的基本结构特征。
- (2) 灵活运用三元相图的投影图、垂直截面图和等温截面图分析三元合金随温度变化发生的相平衡转变及形成的组织组成物。
- (3) 在等温截面图上熟练运用直线法则(杠杆定律)和重心法则计算合金各平衡相的相对量。
- (4) 熟练掌握以下基本概念和术语:

浓度三角形、相区相邻规则、直线法则、重心法则、共轭线、共轭曲面、共轭三角形、蝴蝶形变化规律、单变量线、液相面、固相面、溶解度曲面、四相平衡转变温度、投影图、垂直截面图和等温截面图。

5.2 例题精选

例 5.2.1 图 5-1 是 Pb-Sb-Zn 液相面投影图。

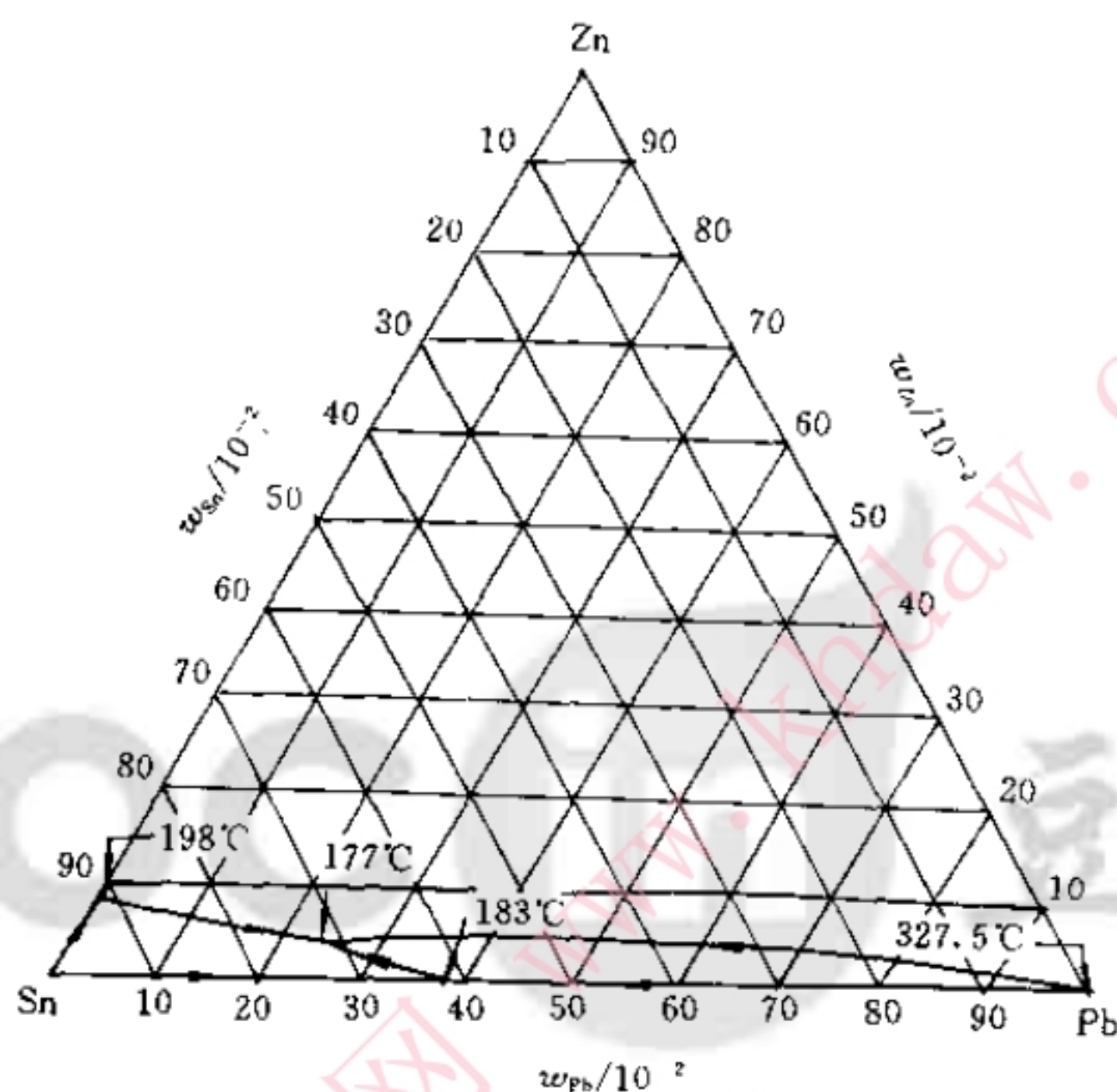


图 5-1 Pb-Sn-Zn 液相面投影图

(1) 在图上标出合金 X 的成分点为 $w_{Pb}^X = 0.75, w_{Sn}^X = 0.15, w_{Zn}^X = 0.10$, Y 的成分点为 $w_{Pb}^Y = 0.50, w_{Sn}^Y = 0.30, w_{Zn}^Y = 0.20$, Z 的成分点为 $w_{Pb}^Z = 0.10, w_{Sn}^Z = 0.10, w_{Zn}^Z = 0.80$ 的成分点；

(2) 合金 Q 由 2kgX, 4kgY, 6kgZ 混熔制成, 指出 Q 的成分点；

(3) 若有 3kgX, 需要多少何种成分的合金 R 才可混熔成 6kgY?

解 (1) 合金 X, Y, Z 的成分点如图 5-2 所示。

(2) 令 W_Q, W_X, W_Y, W_Z 分别为合金 Q, X, Y, Z 的重量, $(Q_{Pb}, Q_{Sn}, Q_{Zn}), (X_{Pb}, X_{Sn}, X_{Zn}), (Y_{Pb}, Y_{Sn}, Y_{Zn}), (Z_{Pb}, Z_{Sn}, Z_{Zn})$ 分别为合金 Q, X, Y, Z 的成分

根据题意

$$W_Q = W_X + W_Y + W_Z$$

根据质量守恒定律有

$$Q_{Pb}W_Q = X_{Pb}W_X + Y_{Pb}W_Y + Z_{Pb}W_Z$$

$$Q_{Sn}W_Q = X_{Sn}W_X + Y_{Sn}W_Y + Z_{Sn}W_Z$$

$$Q_{Zn}W_Q = X_{Zn}W_X + Y_{Zn}W_Y + Z_{Zn}W_Z$$

将本题数据代入上述方程组即可求出 Q 成分

$$Q_{Pb} = 34.2\%, \quad Q_{Sn} = 17.5\%, \quad Q_{Zn} = 48.3\%$$

Q 的成分点如图 5-2 所示。

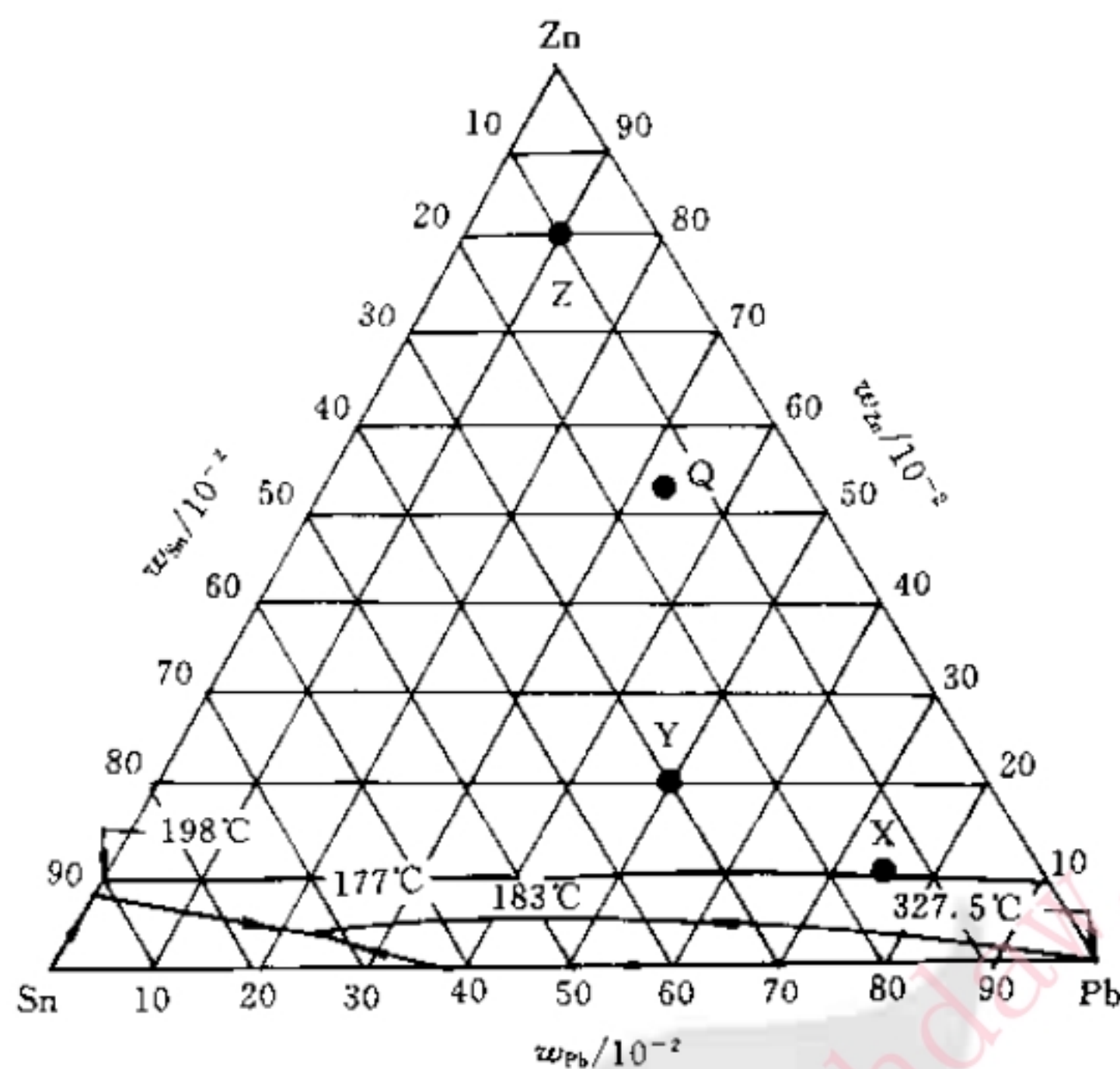


图 5-2 例 5.2.1 题图解

(3) 令所需合金 R 的重量为 W_R , 其成分为 (R_{Pb}, R_{Sn}, R_{Zn}) 。

根据题意

$$W_R = W_Y - W_Z = 6 - 3 = 3 \text{ kg}$$

根据质量守恒定律

$$R_{Pb} = \frac{Y_{Pb}W_Y - X_{Pb}W_X}{W_R} = \frac{50\% \times 6 + 75\% \times 3}{3} = 25\%$$

$$R_{Sn} = \frac{Y_{Sn}W_Y - X_{Sn}W_X}{W_R} = \frac{30\% \times 6 - 15\% \times 3}{3} = 45\%$$

$$R_{Zn} = 1 - R_{Pb} - R_{Sn} = 30\%$$

合金 Q 和 R 的成分点也可用直线法则求得。

例 5.2.2 若合金 R 由 α, β, γ 三相组成, 它们的组元 A, B, C 含量依次为 (w_A^R, w_B^R, w_C^R) , $(w_A^\alpha, w_B^\alpha, w_C^\alpha)$, $(w_A^\beta, w_B^\beta, w_C^\beta)$, $(w_A^\gamma, w_B^\gamma, w_C^\gamma)$, 试用代数方法求 α, β, γ 相的相对量 $m_\alpha, m_\beta, m_\gamma$ 。

解 根据质量守恒定律

$$w_A^R = w_A^\alpha m_\alpha + w_A^\beta m_\beta + w_A^\gamma m_\gamma$$

$$w_B^R = w_B^\alpha m_\alpha + w_B^\beta m_\beta + w_B^\gamma m_\gamma$$

$$w_C^R = w_C^\alpha m_\alpha + w_C^\beta m_\beta + w_C^\gamma m_\gamma$$

令

$$\Delta = \begin{vmatrix} w_A^\alpha & w_B^\alpha & w_C^\alpha \\ w_A^\beta & w_B^\beta & w_C^\beta \\ w_A^\gamma & w_B^\gamma & w_C^\gamma \end{vmatrix}, \quad \Delta_\alpha = \begin{vmatrix} w_A^R & w_B^R & w_C^R \\ w_A^\beta & w_B^\beta & w_C^\beta \\ w_A^\gamma & w_B^\gamma & w_C^\gamma \end{vmatrix}$$

$$\Delta_{\beta} = \begin{vmatrix} w_A^{\alpha} & w_A^{\beta} & w_A^{\gamma} \\ w_B^{\alpha} & w_B^{\beta} & w_B^{\gamma} \\ w_C^{\alpha} & w_C^{\beta} & w_C^{\gamma} \end{vmatrix}, \quad \Delta_{\gamma} = \begin{vmatrix} w_A^{\alpha} & w_A^{\beta} & w_A^{\gamma} \\ w_B^{\alpha} & w_B^{\beta} & w_B^{\gamma} \\ w_C^{\alpha} & w_C^{\beta} & w_C^{\gamma} \end{vmatrix}$$

根据克拉默法则

$$m_{\alpha} = \frac{\Delta_{\alpha}}{\Delta}, \quad m_{\beta} = \frac{\Delta_{\beta}}{\Delta}, \quad m_{\gamma} = \frac{\Delta_{\gamma}}{\Delta}$$

以上为重心法则的代数表示法。

例 5.2.3 杠杆定律与重心法则有什么关系?在三元相图的分析中怎样用杠杆定律和重心法则。

解 所谓杠杆定律与重心法则的基础都是质量守恒定律。在发生相转变的过程中,对于由反应相和生成相构成的封闭体系,质量守恒定律成立。杠杆定律和重心法则分别是在三元系发生两相平衡转变或三相(包括四相)平衡转变时,质量守恒定律的具体体现。两者具有等价关系。

由于质量守恒定律本身并要求反应相一定处于平衡关系,而相图是合金体系相平衡关系的图解。三元相图的等温截面图反映了特定温度下的相平衡关系,在确定了相平衡转变时各平均相成分点后即可在等温截面图上利用杠杆定律或重心法则计算参加反应的各相相对量。三元相图的垂直截面图只是某一特定垂直于浓度三角形的截面与三元相图的交线图。图中曲线并不反映相平衡转变时各平衡相的成分点的相互关系,因此不能用杠杆定律和重心法则进行定量分析。

例 5.2.4 三元合金的匀晶转变和共晶转变与二元合金的匀晶转变和共晶转变有何区别?

解 由于多了一个组元,三元合金比二元合金多一个自由度。在压力恒定的情况下,对于匀晶转变二元合金的自由度数等于1。因此只有温度一个自由变量,二元匀晶转变过程中(L + α 两相区内),任一给定温度下,液相与 α 相成分由液相线和固相线惟一确定。三元匀晶转变有2个自由度,因此在平衡转变过程L相与 α 相成分不能单纯用几何方法确定。只有L、 α 相中任何一相的平衡成分确定的情况下,才有可能确定另一相的平衡成分。平衡状态下L相与 α 相的平衡成分点分别构成液相面与固相面,给定的合金发生匀晶转变过程中,所有共轭线在浓度三角形上的投影形成“蝴蝶形”花样。

对于二元合金的共晶转变, $L \rightarrow (\alpha + \beta)_E$ 自由度数为零,共晶平衡转变只能在确定的共晶转变 T_E 下进行,且转变过程中反应相L和生成相 α, β 相平衡成分是确定的。对于三元合金,其两相共晶转变($L \rightarrow (\alpha + \beta)_E, L \rightarrow (\beta + \gamma)_E, L \rightarrow (\gamma + \alpha)_E$)有一个自由度,因此,三元合金的两相共晶可在一定温度范围内进行。转变过程中参加反应的3个平衡相成分是确定的,三元系中的三相共晶转变 $L \rightarrow (\alpha + \beta + \gamma)_E$ 的自由度数为0,所以平衡转变只能在确定的三相共晶转变温度下进行,且所有反应相成分也是确定的。

例 5.2.5 分析图5-3中 I, II, III, IV, V 区合金的结晶过程及室温下的组织组成物。

解 I 区:当液相冷却至液相线温度 T_L 以下,开始结晶出固溶体 α 相: $L \rightarrow \alpha$ 。当冷却至固相线温度 T_S ,结晶完毕。室温组织为单相 α 固溶体。

II 区:在 $T_S < T < T_L$ 的温度范围内, $L \rightarrow \alpha$,直至结晶完毕,当温度降至单析溶解度曲面 $a_1''a_0aa'$ 以下,发生单析反应, α 相中将析出二次 β 相(β 为以B为基体的固溶体),室温组织为 α

+ β_1 。

Ⅲ 区：当 $T_s < T < T_L$ 发生结晶 $L \rightarrow \alpha$ ；当 $T < T_s$ 结晶完毕。当 T 降至双析溶解及曲面温度 a_0abb_0 以下，发生双析反应 α 相中同时析出 β_1 和 γ_1 。（ γ 为以 C 为基体的固溶体），室温组织为 $\alpha + \beta_1 + \gamma_1$ 。

Ⅳ 区：当 $T < T_L$ ，析出初晶 α ； $L \rightarrow \alpha_{初}$ ，继续冷却至初晶 α 结晶终止面 $a''aEE_1$ 以下，剩余 L 相发生两相共晶转变： $L \rightarrow (\alpha + \beta)_E$ 。当温度降至固相面温度 T_s 结晶完毕。继续冷却 α, β 相中分别析出 $\beta_1 + \gamma_1$ 和 $\alpha_1 + \beta_1$ 。室温组织为 $\alpha_{初} + (\alpha + \beta)_E + \alpha_1 + \beta_1 + \gamma_1$ 。

Ⅴ 区：至发生两相共晶转变时，结晶过程与 Ⅵ 区的合金相同，冷却至三相共晶转变点 T_E 时，剩余液相发生三相共晶转变 $L \rightarrow (\alpha + \beta + \gamma)_E$ ，直至结晶完毕，继续冷却发生双析反应，室温组织为 $\alpha_{初} + (\alpha + \beta)_E + (\alpha + \beta + \gamma)_F + \alpha_1 + \beta_1 + \gamma_1$ 。

例 5.2.6 利用图 5-4 分析 2Cr13 ($w_C = 0.002$, $w_{Cr} = 0.13$) 不锈钢的凝固过程及组织组成物。说明它们的组织特点。

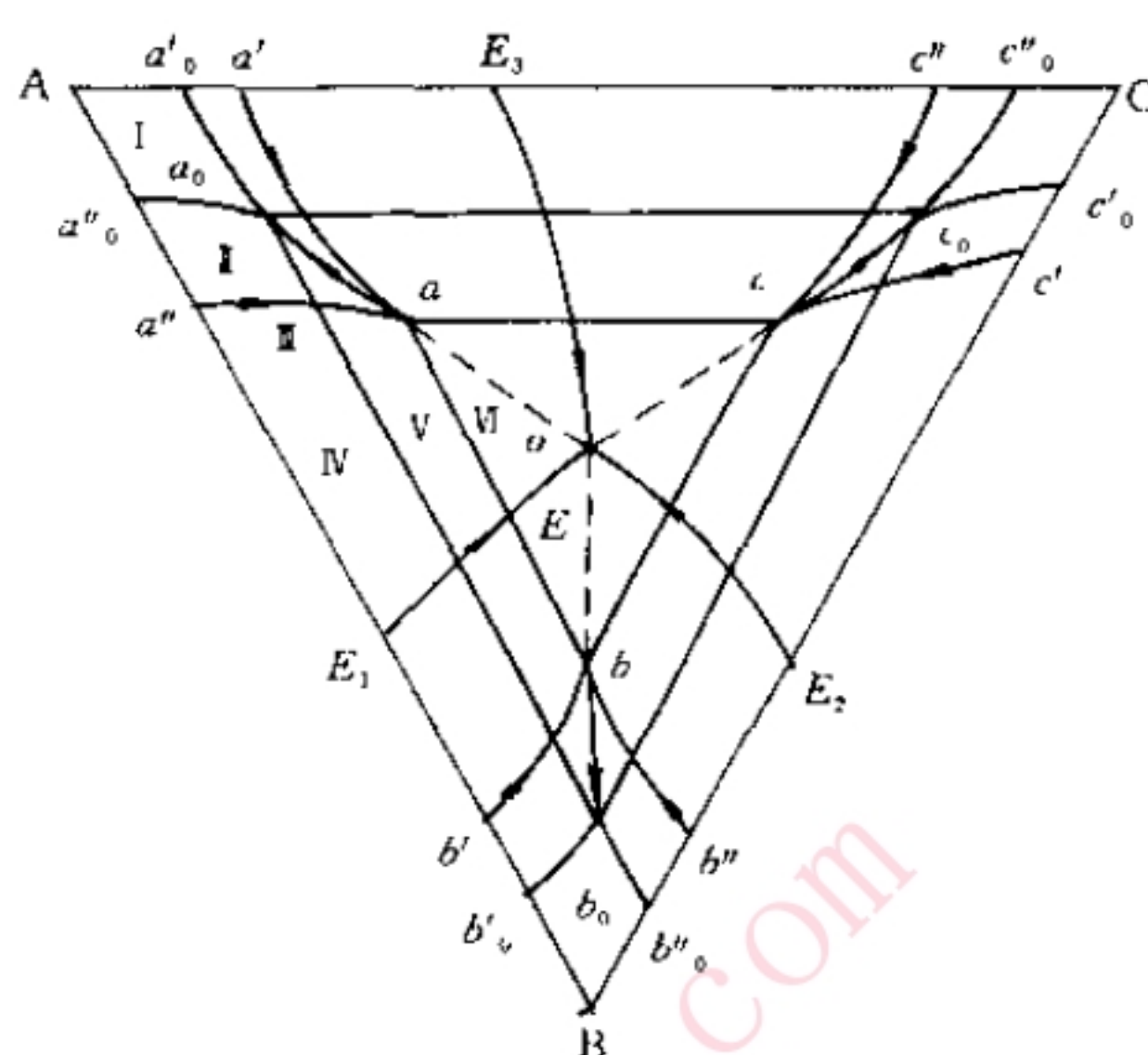


图 5-3 三元共晶相图投影图

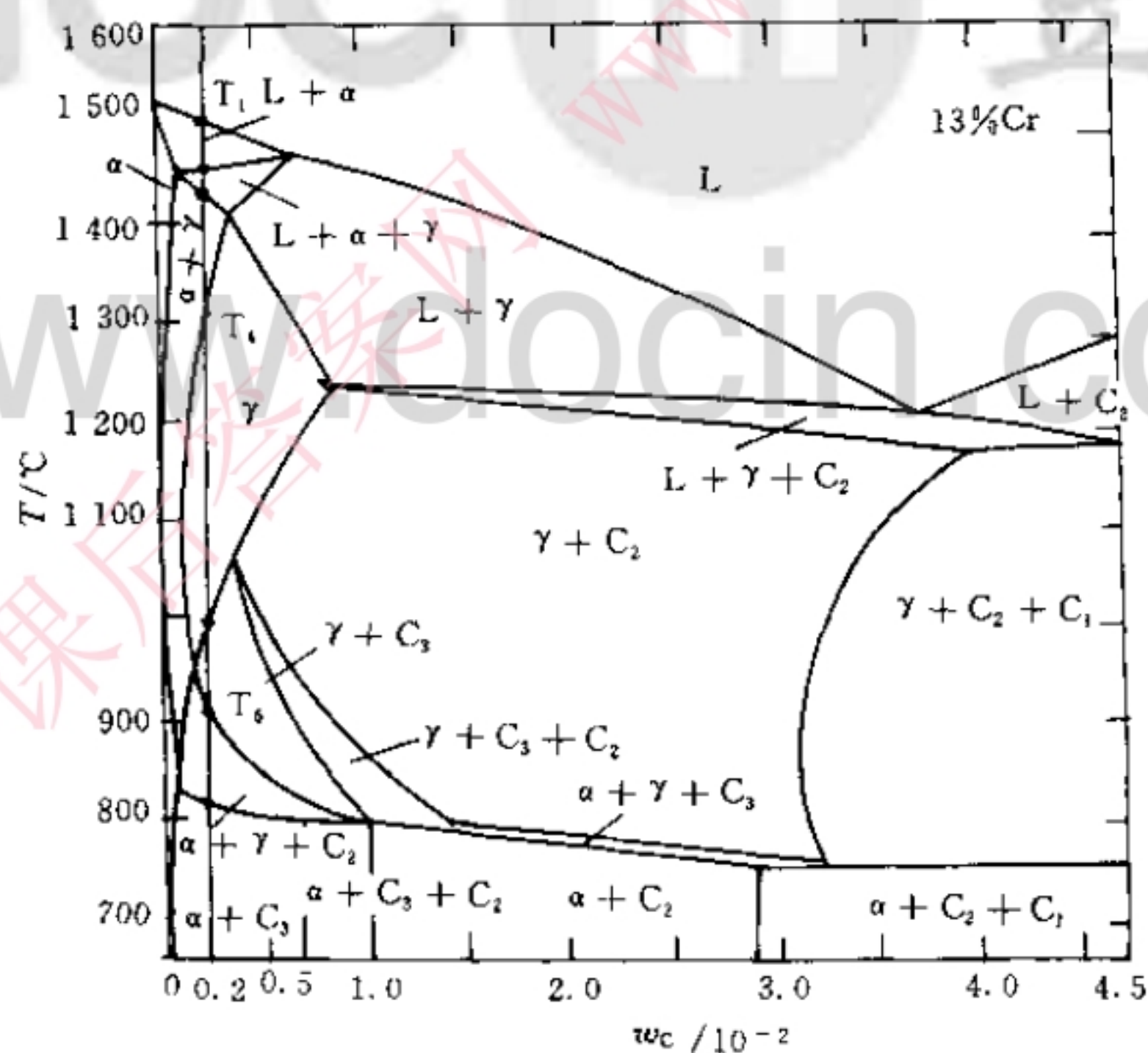


图 5-4 Fe-C-Cr 相图垂直截面图

解 记 $w_C = 0.002$ 处的垂线与相图中各线的交点由上到下依次为 $T_1 \cdots T_7$

$T_2 < T < T_1$ 析出初晶 $L \rightarrow \alpha_{初}$

$T_3 < T < T_2$	包晶转变	$L + \alpha \rightarrow \gamma$
$T_4 < T < T_3$	固态相变	$\alpha \rightarrow \gamma$
$T_5 < T < T_4$	保持单相奥氏体	
$T_6 < T < T_5$	析出先共析铁素体	$\gamma \rightarrow \alpha$
$T_7 < T < T_6$	共析转变成珠光体	$\gamma \rightarrow (\alpha + C_3)_E$
$T < T_7$	析出三次 C_3	$\alpha \rightarrow C_{3\beta}$

$C_{3\beta}$ 是在共析产物珠光体中析出且量少,可以忽略,室温组织组成物: $\alpha + (\alpha + \beta)_E + C_{3\beta}$,
组织特征:共析铁素体 + 珠光体,以先共析铁素体为主。

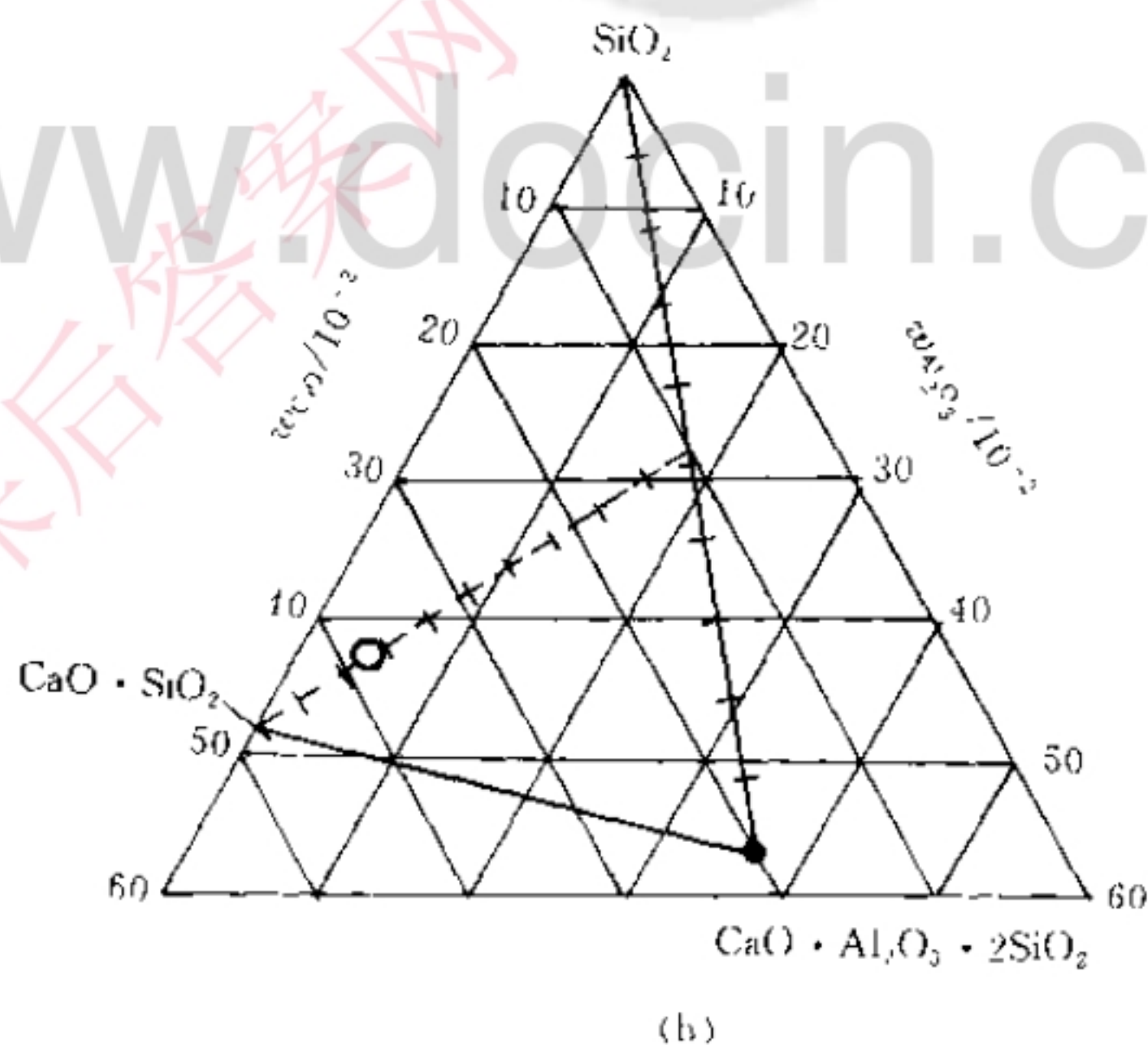
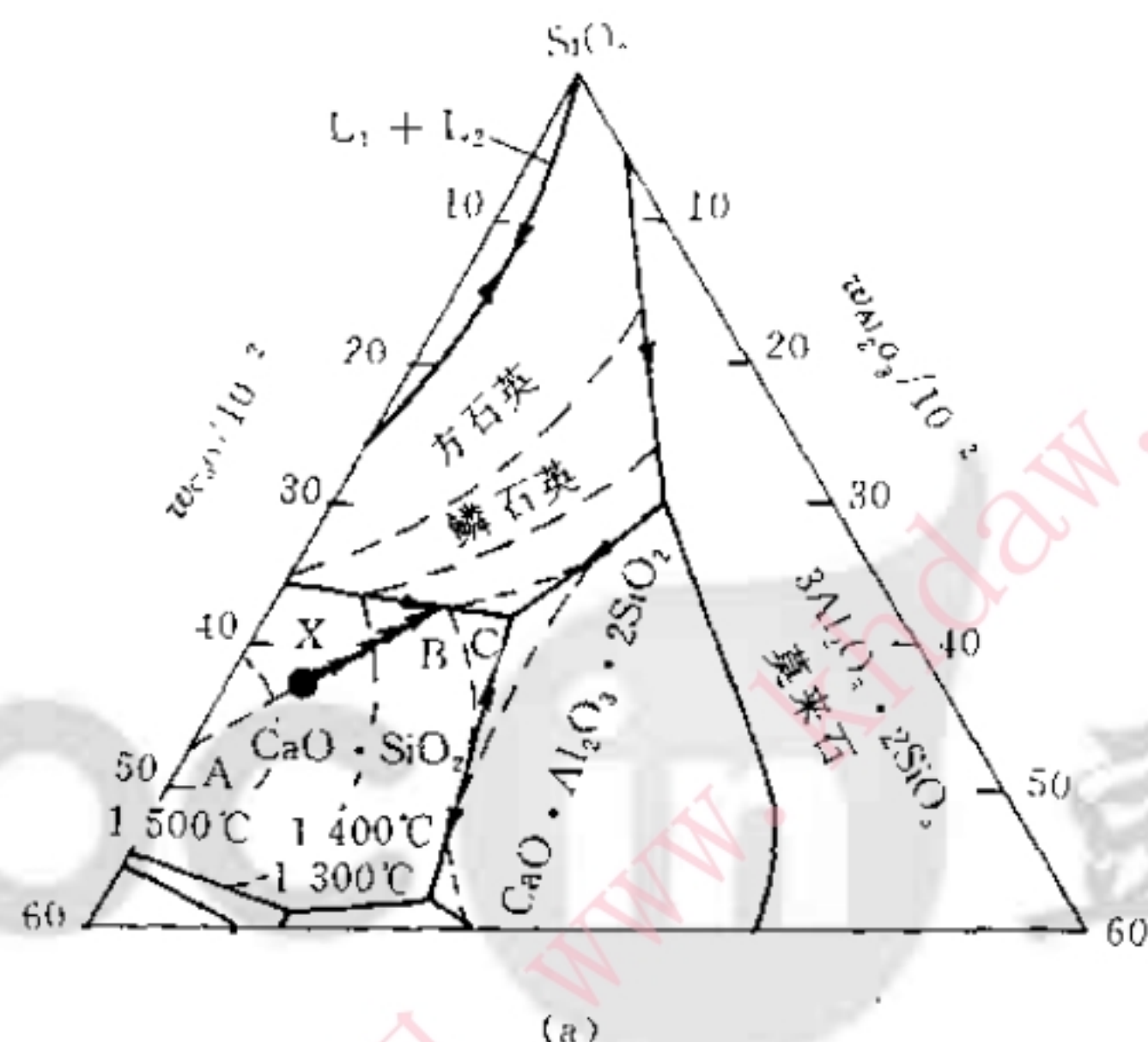


图 5-5 (a) $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 相图投影图; (b) 图解

例 5.2.7 根据图 5-5 确定一种成分为 57% $\text{SiO}_2 - 38\% \text{CaO} - 5\% \text{Al}_2\text{O}_3$ 的陶瓷的凝固顺序